

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ГРИГОРОВ АНДРІЙ БОРИСОВИЧ

УДК 665.765: 621.89.017

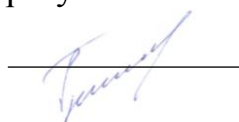
**НАУКОВО-ПРАКТИЧНІ ОСНОВИ ОТРИМАННЯ ПЛАСТИЧНИХ
МАСТИЛ З ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ**

05.17.07 – Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів

161 – Хімічні технології та інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 А. Григоров

Науковий консультант: **Чешко Федір Федорович**,
доктор технічних наук, старший науковий співробітник

Харків – 2020

АНОТАЦІЯ

Григоров А.Б. Науково-практичні основи отримання пластичних мастил з вторинної сировини. – Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів (161 – хімічні технології та інженерія). Національна металургійна академія України, спеціалізована вчена рада Д 08.084.05 при Національній металургійній академії України, Дніпро, 2020.

У дисертаційній роботі вирішена важлива науково-технічна проблема розширення науково-теоретичних уявлень щодо хімічних та фізичних процесів, котрі супроводжують компаундування, диспергування та термічний вплив на пластичні та полімерні матеріали різного походження.

Запропоновано принцип спрямованого формування властивостей пластичних мастил, що базується на алгоритмі цілеспрямованого вибору вихідних сировинних матеріалів (для відпрацьованих олив - це вміст води, вуглеводневих фракцій та механічних домішок; для полімерів – температура плавлення полімеру) для основних компонентів (дисперсійного середовища та дисперсної фази), способів та умов отримання товарних пластичних мастил на основі наявної в Україні сировини.

Досліджено різні способи диспергування (механічний, ультразвуковий, екструзійний) дисперсної фази пластичних мастил та визначено умови (температура, тривалість технологічного процесу, хімічний склад сировинних компонентів), за яких частинки дисперсної фази мають колоїдні розміри та підвищується їх реакційна здатність з функціональними групами вуглеводнів дисперсійного середовища, що, у свою чергу, дозволяє отримувати пластичні мастила з високою колоїдною стабільністю та адгезійними властивостями.

Запропоновано технологічні засади отримання однокомпонентних пластичних мастил з вторинної полімерної сировини, методом їх термічної деструкції при кінцевих температурах 280-360 °С та атмосферному тиску.

Розроблено прямий метод кількісного визначення адгезійних властивостей пластичних мастил, який надає змогу не лише порівнювати стійкість різних мастильних матеріалів, а й обирати оптимальне пластичне мастило для конкретних поверхонь (матеріал, стан поверхні, тощо) і умов експлуатації та заснований на визначенні критичної швидкості обертання ротору центрифуги ($\omega_{кр}$).

На підставі проведених лабораторних (НТУ «ХПІ», ХНАДУ, ДП УХІН, ХНДІСЕ) та промислових (ТОВ «Сєверодонецький АБЗ», ТОВ «Хімконсалтинг Трейд», ТОВ «Краснокутський агрошляхбуд») досліджень було отримано пластичні мастила, які за своїми фізико-хімічними властивостями відповідали вимогам нормативно-технічної документації до мастил Солідол «Ж-2», АРМАТОЛ-238, АГРИНОЛ ЗЕС, ПВК Гарматна та NYCO 65 VASELINE (TECHNICAL PETROLATUM (GREASE)).

Ключові слова: пластичне мастило, полімер, формування властивостей, відпрацьована олива, нафтовий шлам, відстоювання, термічна деструкція, адгезійні властивості, стабільність.

ABSTRACT

Grigorov A. Scientific and practical bases of obtaining the plastic oils from the secondary raw materials. - Qualifying scientific work as a manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the doctor of technical sciences on a specialty 05.17.07 - Chemical technology of fuel and lubricants (161 - chemical technologies and engineering). National Metallurgical Academy of Ukraine, Specialized Academic Council D 08.084.05 at the National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnipro, 2020.

The dissertation solves an important scientific and technical problem of expanding the scientific and theoretical ideas about chemical and physical processes that accompany the compounding, dispersion and thermal effects on plastic and polymeric materials of different origins.

The principle of directed formation of properties of plastic lubricants based on the algorithm of purposeful selection of raw materials (for used oils it is the content of water, hydrocarbon fractions and mechanical impurities; for polymers - melting point of polymer) for the main components (dispersion medium, dispersed phase), methods and conditions for obtaining marketable plastic oils based on raw materials available in Ukraine, is proposed.

Various methods of dispersion (mechanical, ultrasonic, extrusion) of the dispersed phase of plastic oils have been investigated. The conditions (temperature, duration of technological process, chemical composition of raw components) under which the particles of the dispersed phase have colloidal sizes and their reactivity with functional groups of carbohydrates raises, that, in turn, allows to obtain plastic lubricants with high colloidal stability and adhesive properties, have been determined.

Technological principles of obtaining one - component plastic lubricants from the secondary polymer raw materials via the method of their thermal destruction at final temperatures of 280-360 °C and atmospheric pressure, are offered.

A direct method of quantitative evaluation of the adhesive properties of plastic lubricants which allows not only to compare the stability of different lubricants, but also to choose the optimal plastic lubricant for specific surfaces (material, surface condition, etc.) and operating conditions (ωkp), has been developed.

On the basis of laboratory (NTU "KhPI", KhNADU, DP UKHIN, KhNDISE) and industrial (LLC "Severodonetsk ABZ", LLC "Chemical Consulting Trade", LLC "Krasnokutsky agroshlyakhbud") researches the plastic lubricants, which by their physical properties met the requirements of regulatory and technical documentation for lubricants Solidol "Zh-2", ARMATOL-238, AGRINOL ZES, PVK Garmatna and NYCO 65 VASELINE (TECHNICAL PETROLATUM (GREASE)), have been obtained.

Key words: plastic oil, polymer, formation of properties, used oil, oil sludge, settling, thermal destruction, adhesive properties, stability.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

- монографії:

1. Григоров А.Б. Особливості підбору базового компоненту під час виробництва моторних олив / А.Б. Григоров. К.В. Шевченко // Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів: Монографія [заг. ред. проф. С.В. Бойченка]. – К.: Центр учбової літератури», 2017. – С.22–25.

2. Григоров А. Б. Рациональное использование моторных масел: [монография] / А. Б. Григоров, И. С. Наглюк. - Х.: Точка, 2013. - 178 с.

- у наукових періодичних виданнях іноземних держав та публікації у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз даних:

3. Grigorov Andrey. Production of boiler and furnace fuels from domestic wastes (polyethylene items) / Andrey Grigorov, Aleksey Mardupenko, Irina Sinkevich, Alena Tulskaaya, Oleg Zelenskyi // Petroleum & Coal journal. – 2018. – Volume 60. – Issue 6. – pp. 1149–1153.

4. Grigorov Andrey. The prospects of obtaining plastic greases from secondary hydrocarbon raw material / Andrey Grigorov, Oleg I. Zelenskii, Alexey V. Sytnik // Petroleum & Coal journal. – 2018. – Volume 60.– Issue 5. – pp. 879–883.

5. Andrey Grigorov . Oil sludge as source of a valuable carbon raw material / Andrey Grigorov, Aleksey Mardupenko, Irina Sinkevich, Alena Tulskaaya // Petroleum & Coal journal. – 2018. - Volume 60. - Issue 3. - pp. 353-357.

6. Grigorov Andrey. Production of plastic lubricants on the basis of waste lubricated oils / Andrey Grigorov, Oleg Zelenskii, Leonid Saienko, Svitlana Zhyrnova // Petroleum & Coal journal. – 2019. – Volume 61. – Issue 2. – pp. 319–323.

7. Григоров А.Б. Інформативність показників якості компресорних змащувальних олив / А.Б. Григоров, О.В. Богоявленська // Питання хімії та хімічної технології. – 2018. - №1. - 67-71.

8. Grigorov Andrey. Adhesion properties of recycling greases / Andrey Grigorov, Alexey Sytnik, Valeriia Karchakova, Vitaliy Ponomarenko, Vasyl Rudniev // Petroleum & Coal journal. – 2019. - Volume 61. – Issue 5. – pp. 918-923.

9. Grigorov Andrey. The choice of method of dispersion the thickener for the production of the recycling plastic grease / Andrey Grigorov, Alena Tulskaia, Mykhailo Nahliuk, Valeriia Karchakova // Petroleum & Coal journal. – 2019. – Volume 61. – Issue 6. – pp. 1389–1394.

10. Grigorov Andrey. The use of processed polyethylene products in the manufacture of plastic lubricants / Andrey Grigorov, Oleg Zelenskii // Petroleum & Coal journal. – 2019. – Volume 61. – Issue 1. – pp. 21–24.

11. Andrey Grigorov. Technology of recycling waste lubricant greases / Andrey Grigorov, Ivan Nahliuk, Oleg Zelenskii, Natalia Ponomarenko // Petroleum & Coal journal. – 2019. - Volume 61. - Issue 4. - pp. 677-681.

12. Andrey Grigorov. Possibility of producing plastic lubricants by thermal destruction of solid domestic wastes / Andrey Grigorov, Oleg Zelenskii, Alexey Sytnik, Ivan Nahliuk // Petroleum & Coal journal. – 2020. - Volume 62. - Issue 1. - pp. 195-199.

13. Grigorov Andrey. Selection of a dispersion medium for recycling plastic greases according to fire and explosion indicators/ Andrey Grigorov, Alexey Sytnik, Natalia Ponomarenko, Gelena Neustroieva, Mikhail Nahliuk // Petroleum & Coal journal. – 2020. – Volume 62. – Issue 3. – pp. 818–822.

- у закордонному періодичному виданні:

14. Grigorov AB. Technological processing of oil waste / I. Senkevich, A.B. Grigorov, A.A. Mardupenko // Oil and Gas research/ - 2016. - Volume 2. - Issue 2. - 115.

- у наукових фахових виданнях України:

15. Григоров А.Б. Вакуумная перегонка как основной метод регенерации гидравлических масел / А.Б. Григоров // Інтегровані технології та енергозбереження. - Харьков, 2012. –№ 1. – С. 81–85.

16. Григоров А.Б. Комплексная переработка отработанных моторных масел / А.Б. Григоров // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. – Харьков, 2012. – №05(99). – С. 40–44.

17. Григоров А.Б. Дослідження кореляційного зв'язку між показниками якості рециклінгових пластичних мастил / А.Б. Григоров // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". Сер. : Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Харків : НТУ "ХПІ". – 2018. – № 18 (1294). – С. 53-56.

18. Григоров А.Б. Вплив в'язкості базової оливи на показники якості рециклінгових пластичних мастил / А.Б. Григоров // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". Сер. : Хімія, хімічна технологія та екологія – Харків : НТУ "ХПІ". – 2018. – № 39 (1315). – С. 31-34.

19. Григоров А.Б. Влияние технологических параметров производства рециклинговых смазок на показатели их качества / А.Б. Григоров // Экология и промышленность. – 2018.-№ 3-4 (56-57). - С. 114-117.

20. Григоров А.Б. Технология получения базового компонента пластичных смазок / А.Б. Григоров // УглеХимический журнал. – 2018. - №5. - С.25-30.

21. Григоров А.Б. Получение пластичных смазок путем термической деструкции отработанных масел / А.Б. Григоров // Экология и промышленность. – 2019.-№ 2 (56-57). - С. 70-76.

22. Григоров А.Б. Застосування вакуумної перегонки для отримання дисперсійного середовища пластичних мастил / А.Б. Григоров // УглеХимический журнал. – 2019. - №4. - С.33-37.

23. Григоров А.Б. Вплив температури на адгезійні властивості рециклінгових пластичних мастил / А.Б. Григоров // УглеХимический журнал. – 2020. – №2. – С.21–27.

24. Григоров А.Б. Захисні властивості нафтопродуктів, отриманих з вторинної сировини / А.Б. Григоров, О.О. Мардупенко, І.В. Сінкевич, К.В. Шевченко // Вісник НТУ «ХПІ». – 2020. – №1. – С. 18–23.

25. Григоров А.Б. Технологічна переробка нафтового шламу в пластичні мастила / А.Б. Григоров // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2019. – №4. – С.43-48.

26. Григоров А.Б.Отримання ущільнюючих рециклінгових пластичних мастил / А.Б. Григоров // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". Сер. : Хімія, хімічна технологія та екологія – Харків : НТУ "ХПІ", 2018. – № 35 (1311). – С. 45-48.

27. Григоров А.Б. Утилізація відпрацьованого пластичного мастила при виробництві будівельних матеріалів / А.Б. Григоров // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2020.– № 1. – С. 67–71.

- патенти України:

28. Патент України на корисну модель №125355. Змашувальна композиція / Григоров А.Б. Заявл. 20.11.2017 р. Опублік. 10.05.2018 р. Бюл. № 9. – 2с.

29. Патент України на корисну модель №137396. Спосіб визначення адгезійних властивостей пластичних мастил / А.Б. Григоров, А.Г. Тульська. Заявл. 04.02.2019 р. Опублік. 25.10.2019 р. Бюл. № 20. – 5с.

30. Патент України на корисну модель №133435. Консерваційне пластичне мастило / А.Б. Григоров. Заявл. 12.10.2018 р. Опублік. 10.04.2019. - Бюл. № 7. – 3с.

31. Патент України на корисну модель №139688. Спосіб переробки поліпропіленових відходів / А.Б. Григоров, А.Г. Тульська. Заявл. 08.07.2019 р. Опублік. 10.01.2020 р. Бюл. № 1. – 4с.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

32. Григоров А.Б. Новое направление в использовании отработанных смазочных масел /А.Б. Григоров. Д.И. Ершов // Тезисы доклада на международной научной конференции «Micro-CAD 2012». – Харьков, 2012. – С. 225.

33. Григоров А.Б. Про технологічну переробку використаної поліетиленової тари /А.Б. Григоров, О.О. Мардупенко, К.В. Шевченко // Збірка тез доповідей учасників XXI міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я». – Харків, 2013. – С. 290.

34. Григоров А.Б. Дослідження коксу, що утворюється під час термічного крекінгу відпрацьованих моторних олиф / А.Б. Григоров. О.І. Зеленський // Тези доповідей VII науково –технічної конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». – Львів, 2014 – С. 131.

35. Григоров А.Б. Термодеструктивная переработка полиэтилена во вторичные энергоресурсы // А.Б. Григоров, О.О. Мардупенко // Тези доповідей III міжнародна науково – практична конференція «Сучасні ресурсозберігаючі технології. Проблеми і перспективи». – Одеса, 2015 – С. 173.

36. Григоров А.Б. Спосіб регенерації відпрацьованих змащувальних олиф / А.Б. Григоров, О.І. Зеленський // Тези доповідей VIII науково –технічної конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». – Львів, 2016 – С. 80.

37. Григоров А.Б. Отримання консерваційного мастила з вторинних енергоресурсів / А.Б. Григоров // Тези доповіді, VIII міжнародної науково-

технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», 26-28 квітня, 2017. Дніпро. –2017. – Т.ІІІ. – 88 с. – (С.63).

38. Andrey Grigorov. Technological processing of oil sludge / A. Grigorov, A. Mardupenko, I. Senkevich, A. Tulakaya // Збірка тези доповідей на ХІХ наукову молодіжну конференцію «Проблеми та досягнення сучасної хімії». – Одеса, 26-28 квітня 2017 – С. 46.

39. Григоров А.Б. Отримання захисних мастил шляхом термодеструктивної переробки поліетиленових виробів – твердих побутових відходів / А.Б. Григоров // Тези доповіді на І Міжнародна заочна науково-технічна конференція з сучасних технологій переробкиб пальних копалин (19-20 квітня 2018 року), м. Харків, Україна, 2018. – С.36.

40. Григоров А.Б. Використання вторинних енергоресурсів у виробництві пластичних мастил / А.Б. Григоров // Тези доповіді на Технологія-2018 : ХХІ матеріали міжнар.наук.-техн. конф., 20-21 квіт. 2018 р.,м. Сєверодонецьк. Ч. І / [укл. : Тарасов В.Ю.]. – Сєверодонецьк : [Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля], 2018. – С.18–19.

41. Григоров А.Б. Отримання рециклінгових паливо-мастильних матеріалів / А.Б. Григоров // Тези доповіді на ХХVІ міжнародну науково-практичну конференцію “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” (MicroCAD-2018), 16 по 18 травня 2018 р., м. Харків. – С.221.

42. Григоров А.Б. Перспективи розвитку переробки побутових полімерних відходів / А.Б. Григоров // Матеріали ІХ Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»: матеріали конференції. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2018. – С-386-390.

43. Григоров А.Б. Відпрацьовані автомобільні шини, як наповнювач до пластичних мастил / А.Б. Григоров // Технологія-2019:ХХІІ матеріали міжнар.наук.-техн. конф., 26-27 квіт. 2019 р., м. Сєверодонецьк. Ч. І / [укл. : ТарасовВ.Ю.]. – Сєверодонецьк : [Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля], 2019. – С. 18.

44. Григоров А.Б. Ультразвукова диспергація компонентів у виробництві рециклінгових пластичних мастил / А.Б. Григоров // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXVII міжнародної науково-практичної конференції MicroCAD-2019, 15-17 травня 2019 р.: у 4 ч. Ч. II. / за ред. проф. Сокола Є.І. – Харків: НТУ «ХПІ». – 400 с (С.235).

45. Григоров А.Б. Вибір концентрації загущувача при виробництві рециклінгових пластичних мастил / А.Б. Григоров // Тези доповіді на міжнародній науково-практичній конференції, присвяченій 80-річчю кафедри хімії ХНУМГ ім. О. М. Бекетова «Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій матеріали» 7–8 листопада 2019 року, м. Харків.– С. 77.

46. Григоров А.Б. Застосування твердих побутових відходів поліетилену та поліпропілену у виробництві пластичних мастил /А.Б. Григоров // Другий том збірника тез доповідей IX Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». Дніпро. – 2019. – Т. II. – С. 44-46.

47. Григоров А.Б. Метод визначення адгезійних властивостей пластичних мастил /А.Б. Григоров // Сучасні технології переробки паливних копалин: тези доповідей III Міжнародної науково-технічної конференції, 16-17 квітня 2020 р. / укл. Мірошніченко Д.В. – Харків, ТОВ «Планета Прінт». – 84 с. – (С.48-49).

Перелік опублікованих праць за темою дисертації наведено у ДОДАТКУ Ж.

ЗМІСТ

ВСТУП	19
РОЗДІЛ 1. СТАН ПИТАННЯ І ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ	
ДОСЛІДЖЕННЯ	30
1.1. Поняття «пластичне мастило».....	30
1.2. Склад ПМ.....	30
1.2.1. Дисперсійне середовище ПМ.....	30
1.2.2. Дисперсна фаза ПМ.....	34
1.2.3. Наповнювачі до ПМ.....	37
1.2.4. Присадки до ПМ.....	37
1.3. Основні функції та об'єкти застосування ПМ	38
1.4. Показники якості ПМ.....	38
1.5. Класифікація ПМ.....	45
1.5.1. Класифікації ПМ, що прийняті в Україні.....	45
1.5.2. Класифікації ПМ, що застосовуються у США	
та країнах ЄС.....	46
1.6. Сучасні тенденції виробництва ПМ в Україні.....	47
1.7. Перспективи використання вторинної сировини у	
виробництві ПМ.....	49
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1	61
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ	
ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 1	64
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	76
2.1. Матеріали ДС.....	76
2.2. Матеріали ДФ.....	79
2.3. Наповнювачі.....	82
2.4. Характеристика методів дослідження.....	83
2.4.1. Стандартні методи оцінки властивостей сировинних	

	14
компонентів і ПМ.....	83
2.4.2. Не стандартизовані методи оцінки властивостей сировинних компонентів і ПМ.....	85
2.5. Методи статистичної обробки експериментальних даних.....	95
2.6. Методика отримання ПМ з вторинної сировини у лабораторних умовах.....	97
2.6.1. Отримання двокомпонентних ПМ.....	97
2.6.2. Отримання однокомпонентних ПМ.....	104
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2.....	106
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 2.....	108
РОЗДІЛ 3. НАУКОВО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРИНЦИПИ СПРЯМОВАНОГО ФОРМУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПМ.....	115
3.1. Необхідність впровадження у технологічний процес виробництва ПМ принципів спрямованого формування властивостей.....	115
3.2. Використання критеріїв визначення матеріалів для виробництва ПМ.....	116
3.3. Склад та властивості вторинної сировини для виробництва ПМ.....	118
3.4. Алгоритм визначення основних компонентів для виробництва ПМ з вторинної сировини.....	126
3.5. Вплив дисперсності полімерної ДФ на структуру ПМ.....	130
3.5.1. Формування структури ПМ.....	130
3.5.2. Вплив геометричної форми частинок ДФ на структуру ПМ.....	134
3.6. Дослідження спрямованого формування властивостей двохкомпонентних ПМ з вторинної сировини.....	135

	15
3.6.1. Способи підготовки ДС ПМ.....	135
3.6.2. Дослідження впливу способу диспергування ДФ на формування властивостей ПМ.....	141
3.6.2.1. Механічне диспергування ДФ.....	143
3.6.2.2. Ультразвукове диспергування ДФ.....	146
3.6.2.3. Диспергування ДФ шляхом її кип'ятіння у ДС.....	149
3.6.2.4. Диспергація полімерної ДФ шляхом екструзії ПМ.....	151
3.6.3. Розроблення теоретичних засад хімічної взаємодії ДС та полімерної ДФ.....	153
3.6.4. Загальні принципи формування властивостей двохкомпонентних ПМ.....	155
3.7. Розробка теоретичних засад спрямованого формування властивостей однокомпонентних ПМ з вторинної сировини.....	160
3.7.1. Термічна деструкція поліолефінів.....	161
3.7.2. Термічна деструкція полістиролу.....	164
3.7.3. Розробка критерію вибору фракцій термічної деструкції полімерів при їх застосуванні у якості ПМ.....	166
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.....	168
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 3.....	171
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ ТА РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ЗАСАД ОТРИМАННЯ З НЕЇ ПМ.....	182
4.1. Розробка технології виробництва і дослідження властивостей двухкомпонентних ПМ з вторинної сировини.....	182
4.1.1. Термічна стійкість ДС.....	182
4.1.2. Дослідження пожежо- та вибухонебезпечності ДС.....	186
4.1.3. Дослідження впливу способу диспергування	

полімерної ДФ у ДС на властивості ПМ.....	192
4.1.4. Дослідження залежності властивостей ПМ від концентрації полімерної ДФ.....	203
4.1.5. Визначення оптимальної концентрації полімерної ДФ.....	214
4.1.6. Дослідження адгезійних властивостей ПМ з вторинної сировини.....	221
4.1.7. Реологічні властивості ПМ з вторинної сировини.....	235
4.1.8. Трибологічні характеристики ПМ з вторинної сировини..	242
4.1.9. Стабільність ПМ з вторинних енергоресурсів.....	243
4.1.10. Сумісність ПМ з вторинної сировини одне з одним та з ПМ з мильною ДФ.....	249
4.1.11. Дослідження захисних властивостей ПМ з вторинної сировини.....	261
4.2. Дослідження властивостей однокомпонентних ПМ з вторинної сировини.....	264
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4.....	270
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 4.....	274
РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОТРИМАННЯ ПМ З ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ.....	281
5.1. Вплив технологічних параметрів на показники якості пластичних ПМ.....	281
5.2. Технологічні засади отримання ДС для виробництва ПМ.....	296
5.3. Промислова технологія отримання двокомпонентних ПМ з вторинної сировини.....	314
5.4. Промислова технологія отримання однокомпонентних ПМ з вторинної сировини.....	326
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5.....	332

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	
ДО РОЗДІЛУ 5.....	335
РОЗДІЛ 6. РОЗРОБКА ПРИНЦИПІВ ТА ТЕХНОЛОГІЙ	
УТИЛІЗАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ПМ З ВТОРИННОЇ	
СИРОВИНИ. РОЗРАХУНОК ЕКОНОМІЧНОГО ЕФЕКТУ	
ВИРОБНИЦТВА ПМ З ВТОРИННОЇ	
СИРОВИНИ.....	341
6.1. Отримання теплової енергії.....	342
6.2. Отримання компонентів товарних палив.....	345
6.3. Отримання будівельних матеріалів.....	348
6.4. Отримання захисних та гідроізоляційних матеріалів.....	352
6.5. Утилізація відпрацьованих ПМ з вторинної сировини	
у коксохімічному виробництві.....	356
6.6. Розрахунок економічного ефекту виробництва	
ПМ з вторинної сировини.....	362
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6.....	371
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	
ДО РОЗДІЛУ 6.....	374
ВИСНОВКИ.....	380
ДОДАТКИ.....	386

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ВВК	– вторинний вулканізований каучук
ВЗО	– відпрацьована змащувальна олива
ВПС	– вторинна полімерна сировина
ВЦ	– вторинна целюлоза
ДС	– дисперсійне середовище
ДСТУ	– державний стандарт України
ДФ	– дисперсна фаза
ЕДВ	– ефективна динамічна в'язкість
ІВ	– індекс в'язкості
НШ	– нафтовий шлам
ПАО	– поліальфаолефіни
ПАР	– поверхнево-активні речовини
ПВТ	– поліетилен високого тиску
ПМ	– пластичне мастило
ПНТ	– поліетилен низького тиску
ПС	– полістирол
ПП	– поліпропілен
ПТФЕ	– політетрафторетилен
ПЯМ	– параметру якості мастила
ТПВ	– тверді побутові відходи
ЧКМ	– чотирьох кулькова машина тертя
ASTM	– American Society for Testing and Materials
DIN	– Deutsches Institut für Normung
ISO	– International Standard Organization

Решта умовних скорочень, використані в роботі, є загальноприйнятими і широко використовуються в спеціальній літературі.

ВСТУП

Пластичні мастила, відносяться до змащувальних матеріалів, які грають одну з ключових ролей у забезпеченні надійної та безпечної експлуатації вузлів і агрегатів техніки. Це досягається шляхом зменшення зношування поверхонь внаслідок тертя, відводу надлишкового тепла та захисту від корозійного впливу агресивного середовища.

Завдяки своїм властивостям, що зумовлюють здатність до утримування на вертикальних поверхнях і стійкість за умов великих навантажень та швидкостей переміщення, пластичні мастила використовуються там, де є неможливим використання інших видів змащувальних матеріалів, наприклад рідких змащувальних олив. Завдяки цьому, пластичні мастила входять до числа найбільш затребуваних нафтопродуктів, які мають широку сферу застосування: промисловість, транспорт тощо.

Наразі, в умовах гострого дефіциту нафтової сировини в Україні, нафтопереробна промисловість в основному зорієнтована на виробництво різних видів палива, і не може задовольнити постійно зростаючий попит на пластичні мастила. Це призвело до ситуації, коли ринок пластичних мастил України на 80-90 % насичено продукцією закордонних світових брендів LIQUI MOLY, SHELL, MOBIL, Teboil, Castrol, Dow Corning.

Враховуючи основні положення Енергетичної стратегії України на період до 2035 року «Безпека, енергоефективність, конкурентоспроможність» щодо забезпечення енергетичної незалежності, актуальною проблемою, що потребує негайного вирішення, є розширення сировинної бази виробництва пластичних мастил та створення технологічних процесів, які дозволять виробляти продукцію заданої якості без значних капітальних витрат, пов'язаних з технічним переоснащенням підприємств галузі.

В Україні за останнє десятиріччя у зв'язку з відсутністю впроваджених у промислових обсягах технологій переробки та утилізації накопичилася значна кількість різних видів відходів, що займає значні території та

становить певну загрозу для навколишнього середовища. У практиці країн ЄС реалізується принцип, згідно котрому будь-яка продукція після втрати нею споживчих властивостей або закінчення терміну експлуатації повинна бути утилізована (перероблена) з відновленням попередніх властивостей або набуттям нових. Керуючись цим підходом, альтернативою нафтовій сировині, що імпортується в Україну, можуть виступати різні види промислових та побутових відходів – вторинної сировини, яка має у своєму складі вуглеводні, подібні до тих, що містяться у нафтовій сировині і які можна переробити, використовуючи існуюче технологічне обладнання.

Серед вуглеводневих промислових вторинних матеріалів, які теоретично можуть використовуватися у технології виробництва пластичних мастил, найбільш масовими є відпрацьовані змащувальні оливи та нафтові шлами, а серед побутових – відпрацьовані полімерні вироби. Перші можна використовувати як дисперсійне середовище дисперсної структури пластичних мастил, тим самим замінюючи дистильовані нафтові та синтетичні оливні фракції і товарні оливи; другі можуть бути придатними для застосування в ролі дисперсної фази – як дешевша й доступніша альтернатива металевим милам.

Отже, використання вторинної сировини, котра репрезентована рідкими та твердими вуглеводневими матеріалами, у технологічному процесі виробництва пластичних мастил надасть можливість без значного технічного переоснащення діючих підприємств відповідної галузі збільшити обсяги виробництва та задовольнити існуючий попит, одночасно знизивши собівартість готової продукції та підвищивши її конкурентоспроможність на ринку нафтопродуктів. Супутньою позитивною рисою впровадження такого підходу постане принаймні часткове вирішення проблеми накопичення небезпечних відходів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку (рециклінг відпрацьованих нафтопродуктів, дослідження і технологія виготовлення

товарних нафтопродуктів) кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» Національного технічного університету «ХПІ» і здійснювалася відповідно до Закону України «Про наукову і науково-технічну діяльність» № 848-VIII від 16.07.2019.

Робота виконувалась у відповідності до Енергетичній стратегії України на період до 2035 року «Безпека, енергоефективність, конкурентоспроможність» (редакція від 18 серпня 2017 р.) № 605-р.

Робота пов'язана з виконанням ініціативних договорів «Інтенсифікація масообмінних процесів переробки нафти і отримання очищених нафтових дистилятів» № 0118U003968 та «Дослідження процесів переробки промислових та побутових відходів у будівельні та мастильні матеріали» №0120U100597.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є вирішення важливої науково-практичної проблеми: розширення теоретичних уяв, дослідження та розробка процесу отримання пластичних мастил на заміну імпортованим з наявної доступної сировини.

Для досягнення поставленої мети визначені такі завдання:

1. На основі критичного аналізу та розвитку наявних теоретичних уявлень щодо взаємозв'язку властивостей пластичних мастил, природи вихідних компонентів та технологічних параметрів їх переробки виробити науково-технологічні принципи застосування альтернативних матеріалів для отримання пластичних мастил, здатних замінити імпортовані змащувальні матеріали.

2. Розробити науково-практичні критерії вибору основних компонентів для отримання якісних пластичних мастил за альтернативною технологією, придатною до поточних вітчизняних умов.

3. Визначити наукові та технологічні засади підготовки (обробки) обраних матеріалів для отримання дисперсійного середовища та дисперсної фази з метою досягнення необхідної структури та наперед заданого рівня експлуатаційних властивостей.

4. Теоретично обґрунтувати і розробити наукові засади диспергування та усереднення дисперсної фази у дисперсійному середовищі, що дозволить отримати пластичні мастила, які за своїми якісними характеристиками будуть відповідати існуючим промисловим зразкам.

5. Розробити дослідницькі методики, що дозволять кількісно оцінювати експлуатаційні властивості отримуваних мастил, зокрема – адгезійну стійкість, температуру самозаймання дисперсійного середовища та ін.

6. Сформулювати теоретичні уявлення щодо можливих фізико-хімічних механізмів взаємодії дисперсної фази та дисперсійного середовища пластичних мастил під час утворення їх як дисперсної системи з застосуванням різних технологічних прийомів.

7. Дослідити та експериментально обґрунтувати вплив технологічних параметрів на властивості отримуваних пластичних мастил, взаємозв'язок між основними експлуатаційними характеристиками пластичних мастил, отримуваних за розроблюваними принципами.

8. Встановити закономірності зміни властивостей пластичних мастил, отриманих на базі розроблених науково-практичних засад, від властивостей сировини та основних технологічних параметрів виробництва та застосування.

9. На підставі проведених досліджень розробити раціональну технологічну схему виробництва пластичних мастил з вихідних матеріалів, оптимальних для вітчизняних умов.

10. Дослідити та визначити екологічно безпечні способи утилізації відпрацьованих пластичних мастил, отриманих за розробленими технологіями.

Об'єкт дослідження – вплив властивостей сировинних матеріалів та технологічних параметрів їх переробки на експлуатаційні властивості пластичних мастил.

Предмет дослідження – процес спрямованого формування властивостей пластичних мастил на оливо-полімерній основі.

Методи дослідження. У процесі вивчення стану питання по темі дисертаційної роботи застосовувався такий метод дослідження, як критичний аналіз, узагальнення та порівняння. При теоретичних дослідженнях використовувався аналітичний метод, що базується на фундаментальних законах хімії, фізики, механохімії, матеріалознавства та нормативно-гіпотезотворчий метод, який дефіцит емпіричного чи теоретичного матеріалу компенсує гіпотезами. В експериментальній частині дисертаційної роботи властивості сировини та кінцевого продукту – пластичного мастила визначалися за показниками, передбаченими ДСТУ 4106-2002 «Оливи мастильні. Номенклатура показників» та ДСТУ 4310:2004 «Мастила. Номенклатура показників якості», відповідно. При цьому використовувалися наступні стандартизовані (ГОСТ, ДСТУ, DIN, ASTM) та дослідницькі методи: визначення температури самозаймання, визначення зовнішнього вигляду, фур'є-ІЧ спектроскопія, мікроскопічні дослідження, визначення захисних властивостей за поляризаційними залежностями, визначення адгезійних властивостей у центрифугі. Обробка отриманих експериментальних даних здійснювалася первинними та вторинними методами математичної статистики з використанням програм STATISTICA 10.0. та MS Excel.

Наукова новизна отриманих результатів

В дисертаційній роботі вперше:

- теоретично обґрунтовано і визначено наукові засади спрямованого формування властивостей пластичного мастила, котрі полягають у збереженні позитивного потенціалу властивостей дисперсійного середовища, шляхом визначення методу попередньої підготовки та типу дисперсної фази; визначення способу диспергування дисперсної фази і технологічних параметрів подальшої переробки отриманої дисперсної системи;
- теорію гіперрадікалізації при термомеханічній молекулярній деструкції частинок дисперсної фази застосовано для визначення типів матеріалів, придатних для використання у якості дисперсної фази пластичних

мастил а також розробки технологічних засад процесів отримання пластичних мастил. Зокрема, вперше визначено придатність полімерних матеріалів типу ПНТ, ПВТ та ПП з температурою плавлення 100-170 °С в якості дисперсної фази для отримання стійких композитів на основі вуглеводневого дисперсійного середовища мінеральної та синтетичної природи;

- сформульовано теоретичні уявлення щодо хімізму взаємодії активних радикалів частинок дисперсної фази, отриманих при її термомеханічній деструкції в інтервалі температур 130-180 °С, з реакційно активними групами продуктів окиснення дисперсійного середовища пластичних мастил (альдегіди, кетони, спирти, вільні органічні кислоти), що від нього залежать адгезійні властивості і колоїдна стабільність пластичних мастил;

- встановлено, що для дисперсної системи на основі вуглеводневого дисперсійного середовища і полімерної дисперсної фази незалежно від масового співвідношення фаз, температура утворення дисперсної структури, що дорівнює 200 °С є критичною бо за неї досягається мінімальне значення колоїдної стабільності (в залежності від групи дисперсійного середовища на рівні 5,0-7,0 %) та максимальне значення адгезійних властивостей (в залежності від групи дисперсійного середовища на рівні 3100-4700 об/хв.) а при подальшому нагріванні ці властивості стрімко погіршуються;

- теоретично обґрунтовано і доведена можливість отримання висококиплячих фракцій термічної деструкції полімерної сировини, що характеризуються високим потенціалом властивостей (пенетрація у межах $156-245 \text{ мм} \times 10^{-1}$, температура краплепадіння у межах 56-110 °С, адгезійні властивості у межах 5000-8000 об/хв., висока водостійкість), і можуть використовуватися у якості високоефективних консерваційних однокомпонентних пластичних мастил;

- доведено, що оливо-полімерні дисперсні системи можуть бути умовно сумісними з мастилами на основі кальцієвих солей жирних кислот; за вперше розробленому методу кількісної оцінки адгезійних властивостей та

стандартному методу визначення температури краплепадіння умовна сумісність розроблених дисперсних систем досягається при масових співвідношеннях відповідно 90:10 та 50:50 %.

Набуло подальшого розвитку:

- дослідження впливу величини в'язкості та індексу в'язкості дисперсійного середовища на показники, що характеризують стабільність пластичного мастила, отриманого на його основі, а також його реологічні та адгезійні властивості;

- визначення впливу концентрації полімерної дисперсної фази на основні властивості пластичного мастила (пенетрацію, колоїдну стабільність, температуру сповзання та крапання) та обґрунтовано її оптимальне значення, в залежності від групи базової оливи і типу полімеру.

Практичне значення отриманих результатів.

1. Вперше розроблено науково-технологічні засади виробництва пластичних мастил з вторинної сировини - промислових та побутових відходів, які репрезентовані рідкими та твердими вуглеводневими матеріалами.

2. Вперше розроблено та апробовано у лабораторних умовах метод кількісного визначення адгезійних властивостей пластичних мастил, який враховує вплив на результати дослідження тих чинників (як температура, та товщина шару нанесення), котрі виникають при реальній експлуатації мастила у вузлі агрегату.

3. Вперше розроблено принципові технологічні схеми виробництва одно - та двокомпонентних пластичних мастил з вторинної сировини, промислове впровадження яких, дозволяє отримати продукти з експлуатаційними властивостями, що відповідають вимогам нормативної документації до антифрикційних, ущільнюючих та консерваційних пластичних мастил.

4. Вперше запропоновано технології утилізації відпрацьованих пластичних мастил з вторинної сировини, реалізація котрих дозволяє

отримувати що технологічне паливо, то й будівельні матеріали широкого спектру застосування.

5. За результатами проведених досліджень оформлено 4 патенти України на корисну модель: змащувальна композиція (№125355), консерваційне пластичне мастило (№133435), спосіб визначення адгезійних властивостей пластичних мастил (№137396), спосіб переробки поліпропіленових відходів (№139688).

6. Результати дисертаційної роботи, зокрема технологічна схема виробництва пластичних мастил з вторинної сировини, було реалізовано на виробничому майданчику ТОВ «Сєверодонецький АБЗ». Отримані у результаті виконання дисертаційної роботи пластичні мастила з вторинної сировини були застосовані на ТОВ «Хімконсалтинг Трейд» для змащування вузлів основного та допоміжного устаткування, яке приймає участь у технологічному процесі переробки вуглеводневої сировини у товарні нафтопродукти, що дозволило підвищити верхню температурну границю роботи вузлів технологічного обладнання на 20-35 °С. При реалізації виробничого процесу на підприємстві ТОВ «Краснокутський агрошляхбуд» замість пластичних мастил марок Солідол «Ж-2» та ПВК гарматне, були використані пластичні мастила, отримані з вторинної сировини, що за даними підприємства, дозволило отримати розрахований сумарний річний економічний ефект, на рівні 40228,65 грн./т.

7. Результати дисертаційної роботи використанні у навчальному процесі на кафедрі «технології переробки нафти, газу та твердого палива» Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» у матеріалах дисциплін «Методи дослідження якості нафти та нафтопродуктів», «Фізика і хімія палив, олив, мастил», «Автомобільні експлуатаційні матеріали», «Рециклінг та ресурсозбереження в галузі», «Сучасні технології в галузі», «Проектування виробництв переробки горючих копалин і використання комп'ютерних технологій» за спеціалізацією 161-05 «Технології переробки нафти, газу та твердого палив»;

на кафедрі технічної експлуатації та сервісу автомобілів «Харківського національного автомобільно-дорожнього університету» у матеріалах дисциплін «Основи експлуатації транспортних засобів», «Експлуатаційні матеріали» за спеціалізацією 275 «Транспортні технології (за видами)»; на кафедрі хімічної технології переробки нафти і газу Національного університету «Львівська політехніка» у матеріалах дисциплін «Технологія переробки нафти і газу. Частина 3», «Сучасні технології переробки горючих копалин. Частина 2» за спеціальністю 161- хімічні технології та інженерія (спеціалізація «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів»).

8. Очікуваний економічний ефект від виробництва двокомпонентних пластичних мастил з вторинної сировини, з рівнем експлуатаційних властивостей не нижче ніж у Солідол «Ж-2», складає 15386,5 грн./т, а однокомпонентних пластичних мастил з вторинної сировини, з рівнем експлуатаційних властивостей не нижче ніж у ПВК гарматне - 11310 грн./т.

Особистий внесок здобувача. Особисто здобувачем були сформульовані мета і основні завдання дисертаційної роботи; розроблена програма проведення досліджень; обґрунтовані необхідність розширення сировинної бази процесу отримання пластичних мастил за рахунок вторинної сировини; розроблено і скомпоновано лабораторну установку (реактор) для отримання пластичних мастил; проведені лабораторні дослідження по визначенню показників, що характеризують властивості сировини та кінцевого продукту; виконано узагальнення, аналіз та статистичну обробку отриманих в процесі лабораторного дослідження експериментальних даних. Здобувачем разом з науковим консультантом були сформульовано гіпотезу щодо спрямованого формування властивостей пластичного мастила, отриманого з вторинної сировини, що охоплює усі стадії його виробництва. Внесок автора в роботи, опубліковано у співавторстві, полягав у реалізації досліджень, безпосередній участі в аналізі та інтерпретації даних, підготовці публікацій і проведенні дослідно-промислових випробувань.

Апробація результатів роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на 16-ти міжнародних науково-практичних та науково-технічних конференціях: XX Міжнародна науково-практична конференція «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (MicroCAD-2012), (м. Харків, 2012 р.); XXI міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (MicroCAD-2013), (м. Харків, 2013 р.); VII науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», (м. Львів, 2014 р.); XXIV міжнародна науково-практична конференція «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (MicroCAD–2016), (м. Харків, 2016 р.); VIII науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», (м. Львів, 2016 р.); VIII міжнародна науково-технічна конференції «Хімія та сучасні технології», (м. Дніпро, 2017 р.); XIX наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії», (м. Одеса, 2017 р.); IX науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», (м. Львів, 2018 р.); I Міжнародна заочна науково-технічна конференція з сучасних технологій переробки паливних копалин, (м. Харків, 2018 р.); XXI міжнародна науково-технічна конференція «Технологія-2018», (м. Сєверодонецьк, 2018 р.); XXVI Міжнародна науково-практична конференція «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (MicroCAD-2018), (м. Харків, 2018 р.); XXII міжнародна науково-технічна конференція «Технологія-2019», (м. Сєверодонецьк, 2019 р.); IX Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», (м. Дніпро, 2019 р.); XXVII Міжнародна науково-практична конференція «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (MicroCAD-2019), (м. Харків, 2019 р.); міжнародна науково-практична конференція «Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій, матеріали», (м. Харків, 2019 р.); III Міжнародна заочна науково-технічна

конференція з сучасних технологій переробки паливних копалин, (м. Харків, 2020 р.).

Публікації. Основні положення дисертаційної роботи викладені у 47-х наукових працях: розділи у 2 монографіях; 25 статей у наукових фахових виданнях, з яких 11 статей – у наукових періодичних виданнях іноземних держав та публікації у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз даних, 1 стаття у закордонному періодичному виданні; 4 патенти України на корисну модель, 16 тез доповідей у збірниках матеріалів міжнародних конференцій. Всі публікації містять результати безпосередньої роботи автора на окремих етапах досліджень і відображають основні положення та висновки дисертаційної роботи.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається зі вступу, шести основних розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Повний обсяг дисертації становить 374 сторінки: 176 рисунків за текстом, 35 таблиць за текстом, 386 найменувань використаних літературних джерел на 49 сторінках, 8 додатків на 53 сторінках.

РОЗДІЛ 1. СТАН ПИТАННЯ І ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ

1.1. Поняття «пластичне мастило».

Пластичні мастила (ПМ) є дисперсними системами з певною структурою, що відносяться до змащувальних матеріалів, які в залежності від навантаження, що прикладене у вузлі тертя, де вони експлуатуються, можуть проявляти властивості твердого аморфного тіла, або рідини. Завдяки таким унікальним властивостям ПМ здатні забезпечити надійну експлуатацію техніки у умовах, за яких неможливо використовувати рідкі змащувальні оливи [1-4].

1.2. Склад ПМ.

У загальному вигляді, основними компонентами, що входять до складу будь-якого ПМ не залежно від його функціонального призначення є базова олива (дисперсійне середовище), загущувач (дисперсна фаза), наповнювач та присадки [1, 5-7]. Від вмісту кожного з перерахованих компонентів, або їх співвідношення, залежать експлуатаційні властивості ПМ, умови його застосування та надійність вузла (механізму) де воно використовується.

1.2.1. Дисперсійне середовище ПМ.

Основним компонентом у складі ПМ є дисперсійне середовище (ДС). У якості ДС застосовуються оливні фракції та товарні оливи [8-10], вміст яких у ПМ складає не менше ніж 70% (мас.).

Основною характеристикою при застосуванні як оливних фракцій, так і товарних олив різного функціонального призначення є показник їх

кінематичної в'язкості, визначений при 40 °С. Він має бути не менш ніж 45 мм²/с [2, 5, 11- 12].

Чим вище значення кінематичної в'язкості базової оливи, тим менше у мастилi, яке отримано на її базі, міститься дисперсної фази (ДФ), а саме ПМ має більш високе значення в'язкості, меншу випаровуваність та високі адгезійні властивості [13, 14].

ПМ, які характеризуються високим значенням кінематичної в'язкості ДС, з метою зменшення втрат енергії та перегріву вузла рекомендовано використовувати при мінімальних швидкостях обертання у підшипниках, але вони придатні до експлуатації і в умовах великих навантажень.

Оливи з малим значенням кінематичної в'язкості значно поліпшують низькотемпературні властивості ПМ та можуть застосовуватися при високих швидкостях обертання та невеликих навантаженнях [2, 13-15].

Оливні фракції та товарні оливи, які застосовуються при виробництві ПМ, можуть мати мінеральну або синтетичну природу [3, 6, 16-20].

Мінеральні оливні фракції та товарні оливи отримують з сирової нафти, з використанням складного, багатостадійного процесу, основні технологічні операції, побочні та цільові продукти якого наведено на рис. 1.1.

При реалізації такої схеми частіше за все отримують оливи з низьким значенням індексу в'язкості (ІВ), який характеризує залежність в'язкості олив від температури [21, 22].

Для олив без присадок ІВ у середньому становить 90-105 од., для олив з присадками – до 130 од.

ПМ на базі олив з низьким значенням кінематичної в'язкості (потоки XIV-XV) при однаковій концентрації дисперсної фази, мають гіршу стабільність та більш високе значення випаровуваності, ніж ПМ на базі олив, що мають більше значення кінематичної в'язкості (потоки XVI-XVII).

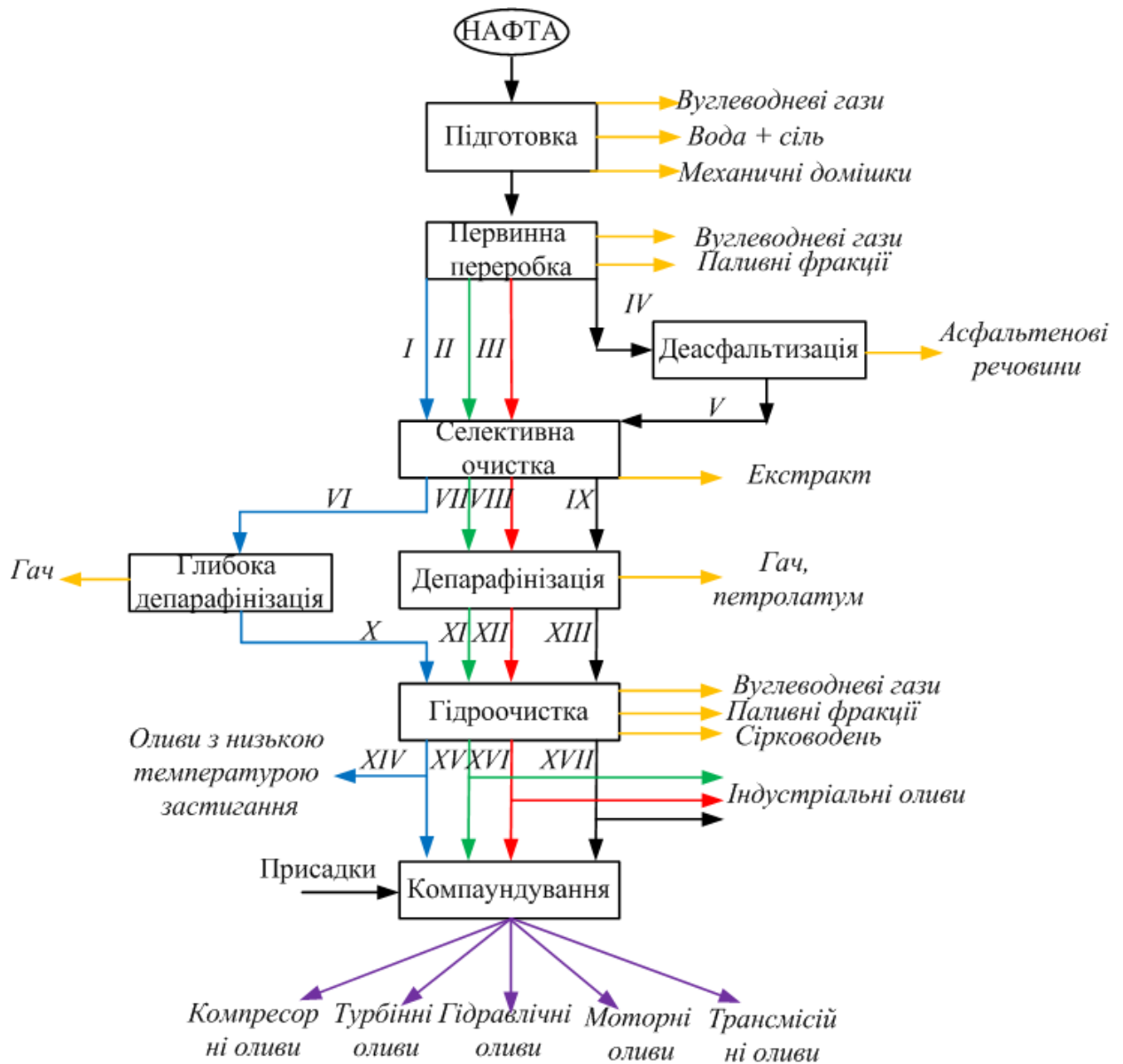


Рис. 1.1. Схема отримання ДС для виробництва товарних ПМ

Синтетичні оливні фракції та товарні оливи використовують при виробництві ПМ для особливих умов експлуатації (дуже низькі температури (до -60°C), висока стійкість до окиснення, стійкість до дії розчинників), але, зважаючи на їх високу вартість, вони охоплюють не більше, ніж 5 % від загального обсягу виробництва.

Серед синтетичних вуглеводнів розрізняють поліальфаолефіни (ПАО) та поліефіри карбонових кислот [23-27]. Поліальфаолефіни є синтетичними вуглеводнями і характеризуються більш однорідний склад, ніж мінеральні

оливи, а отже й поліпшені властивості: температура застигання ПАО олив близька до мінус 60 °С, вони характеризуються високою стійкістю до окиснення, мають низький коефіцієнт випаровуваності, ІВ від 140 од. і в залежності від умов синтезування можуть мати значення кінематичної в'язкості при 100 °С від 2 до 1000 мм²/с. Базові ПАО оливи стійкі до коливань температури, не втрачаючи своїх властивостей в області температур від -50 до 150 °С. Це дає можливість виробництва на їх основі морозостійких та термостійких ПМ [23- 25, 27].

Поліефіри на відміну від ПАО є полярними речовинами, що зумовлює їх високі адгезійні властивості [27]. Поліефірні оливи також характеризуються дуже низькою температурою застигання (близько -50 °С) високим значенням ІВ (від 160 од.) та стійкістю до дії розчинників, що є дуже важливим для продукування водостійких та хімічно стійких ПМ.

До синтетичних олив можна віднести і силіконові оливи з величиною кінематичної в'язкості при 40 °С від 75 мм²/с. Найбільш цінними технічними властивостями силіконових олив є: широкий діапазон робочих температур, тобто низька температура застигання і стійкість до термоокиснення до 200-250 °С (тривале нагрівання) і до 300-350 °С (короткочасне нагрівання); високий ІВ (біля 300 од.), низька температура застигання (від -20 до -115 °С). До силіконових олив відносяться: олігометилсілоксани, олігоетилсілоксани олігометилфенілсілоксани, органогідросілоксани та інші. Хімічна інертність, що виражається у можливості виконувати свої функції в присутності таких агресивних речовин, як кисень або хлор, робить ці оливи цінною сировиною для виготовлення хімічно стійких ПМ [23, 25, 27].

Продукти термокаталітичної переробки вуглеводневої сировини, отримані з використанням процесу гідрокрекінгу, останнім часом все частіше використовують у якості ДС при виробництві антифрикційних та консерваційних ПМ [28-32]. За своїми властивостями оливи, отримані гідрокрекінгом, займають проміжне положення між мінеральними і синтетичними. Шляхом гідрокрекінгу з олив видалається сірка, а також

відбувається насичення воднем ненасичених сполук, що призводить до їх набуття ними високих антиокиснювальної стійкості, змащувальної здатності, а їх собівартість значно нижче, ніж синтетичної оливи на основі ПАО та складних ефірів [30].

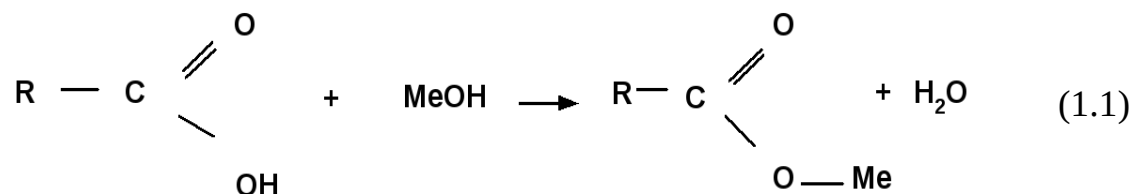
1.2.2. Дисперсна фаза ПМ.

Температурний інтервал застосування ПМ визначають не базові оливи, а ДФ, що входять у склад ПМ у кількості 5,0-15,0 % за масою. За своєю природою ДФ може мати мильну, вуглеводневу, неорганічну і органічну природу.

При виробництві ПМ використовують вже готові ДФ (наприклад, мила або сечовина), або процес приготування відбувається безпосередньо в ДС. Частинки ДФ повинні бути рівномірно розподілені в ДС – таким чином формується однорідна суміш.

Приготування ДФ під час виробництва ПМ відбувається в результаті змішування реагентів в рідкому середовищі.

Найбільше поширення у технології виробництва ПМ, отримала мильна ДФ – солі, що них отримують при нейтралізації природних жирів, вищих жирних (органічних) кислот гідроокисами металів (Li, Na, Mg, Ba, Ca, Al, Zn та ін.) за реакціями, наступного вигляду [1-4, 9, 11]



де Me – катіон металу; R – аліфатичний радикал.

Основні характеристики мильної ДФ, які найчастіше застосовують у складі ПМ, наведено у табл. 1.1.

Таблиця 1.1.

Основні характеристики мильної дисперсної фази [1-4, 9, 11]

№ п/п	ДФ	Властивості
1	Мило кальцію	Рівний маслянистий вигляд, добра водостійкість, низька температура краплепадіння.
2	Мило літію	Грубі волокна, гарний опір розм'якшення і витікання, помірна водостійкість, досить висока температура краплепадіння.
3	Літієвий комплекс	Гладкий маслянистий вигляд, водостійкий, гарний опір сепарації.
4	Алюмінієвий комплекс	Зовні схожий на гель, температура краплепадіння вище за 230 °С, вологостійкий (навіть у морській воді), при високих температурах термін служби скорочується.
5	Сульфонат-кальцієвий комплекс	Гладкий і мутнуватий, добре переносить екстремальне тиск і навантаження, володіє водовідштовхувальними властивостями, температура краплепадіння близька до 260 °С.

До вуглеводневої ДФ відносять тверді вуглеводні, представлені парафіном, церезином, петролатумом. Вони є побічними продуктами у процесах депарафінізації паливних та оливних фракцій, що реалізуються на нафтопереробних підприємствах. Зважаючи на це вони мають найнижчу вартість у порівнянні з іншими видами ДФ. Високі водостійкість і захисні властивості визначили їх широке використання в якості компонентів консерваційних матеріалів.

Така органічна ДФ, як пігменти, похідні сечовини, покращують експлуатаційні властивості ПМ. Пігментні мастила (Pg-мастила) відрізняються досить високою термічною стійкістю. Багато з них зберігають

стабільність при температурі 250-300 °С і вище. Зовні Рg-мастила відрізняються яскравим кольором [1, 2, 6].

Основним похідним сечовини, що застосовується у виробництві ПМ, є полісечовина, яка має рівний, трохи мутнуватий зовнішній вигляд, високу температуру краплепадіння (до 230 °С) та антиокиснювальні властивості. Полісечовинні комплексні ПМ називають також поліуретановими ПМ, або поліуретановими комплексними ПМ, проте ці назви слід зарезервувати для полісечовинних ПМ, в яких аміни частково заміщені спиртами [1-3, 6, 12].

Окрім того до органічної ДФ можна віднести полімерні перфторовані вуглеводні. Подрібнений до мікронних розмірів порошкоподібний політетрафторетилен (ПТФЕ) зазвичай використовують як ДФ у ПМ, що застосовуються при температурах понад 220 °С з верхньою робочою температурною межею близько 270 °С [1, 3, 12].

Що стосується неорганічної ДФ, то для застосування у ПМ їх необхідно попередньо обробити реакційно-здатними органічними сполуками з концентрацією не менше, ніж 5-10 % мас. Лише така обробка дозволяє їм згущати ПМ, без цього вони лише при концентрації понад 40 % мас. утворюватимуть більш-менш стійкі однорідні системи з оливами (пасти). Подібна ДФ стабільна при температурах до 300 °С, а одержувані суміші (гелі) застосовують при робочих температурах до 200 °С у випадках, коли немає необхідності в посиленому опорі зсуву. Дисперсна структура ПМ з неорганічною ДФ не є стабільною у часі внаслідок низької спорідненості ДФ та ДС. Як наслідок такі ПМ схильні до затвердіння і відділення оливи при зберіганні. Тому для їх стабілізації додають функціональні полімерні агенти.

Серед неорганічної ДФ можна виділити силікагель, котрий є стійким до окиснення і дії агресивних середовищ, але Si-мастила відзначаються низькими захисними та протизношувальними властивостями. До неорганічної ДФ відноситься і бентоніт, що має високу температуру краплепадіння (вище від 260 °С), вологостійкість, високі антиокислювальні властивості [1, 3, 7, 11].

1.2.3. Наповнювачі до ПМ.

ПМ у своєму складі містять до 10 % мас. наповнювачів – різних за складом і походженням твердих порошкоподібних продуктів, не розчинних у ДС, що вводяться до ПМ для поліпшення його експлуатаційних властивостей (в'язкості, стабільності та герметизуючих властивостей), а іноді і з економічних міркувань. Наповнювачами можуть виступати органічні (метил- та етилцелюлоза, фторопласт, тощо) і неорганічні матеріали (графіт, сажа, азбест, слюда, тальк). У окремих випадках можуть застосовуватися порошки, окиси, карбонати, сульфіді та сульфати металів [1-2, 11].

1.2.4. Присадки до ПМ.

Присадки (добавки) розчиняються в ДС, впливаючи на формування структури і істотно поліпшують експлуатаційні властивості ПМ. Концентрація присадок у ПМ дорівнює 0,1-5,0 % мас.

До основних видів присадок можна віднести [1-3, 9, 11-14]:

Антиокиснювальні – дозволяють ПМ працювати при високих температурах, не окиснюючись.

Адгезійні – підвищують здатність ПМ утримуватися на поверхнях тертя.

Протизношувальні – зменшують знос поверхонь тертя, підвищують ефективність роботи ПМ.

Протизадирні – запобігають появі заїдань і задирів на поверхнях пари тертя.

Антифрикційні – знижують коефіцієнт тертя між поверхнями дотику.

Антикорозійні – оберігають від корозії деталі, відлиті з металів (зокрема з кольорових). Активними речовинами зазвичай є полярні поверхнево-активні речовини (ПАР), що утворюють на поверхні захисну плівку.

Металоплакуючі – містять порошки металів, їх оксидів або інших сполук, знижують втрати енергії на тертя.

В'язкісні, або загущуючі – покращують в'язкісно-температурні властивості ПМ за рахунок відповідної зміни властивостей ДС.

1.3. Основні функції та об'єкти застосування ПМ.

Основною функцією ПМ є зменшення зношування поверхонь тертя; запобігання корозії металевих поверхонь; зменшення втрат енергії на тертя;

герметизація зазорів у механізмах і устаткуванні; охолодження механізмів, де вони експлуатуються, шляхом відведення надлишкового тепла.

До основних умов та об'єктів застосування ПМ припустимо віднести наступні [1-4, 6, 10, 14]:

відкриті і негерметизовані вузли тертя;

важкодоступні вузли тертя;

механізми, розташовані під змінним кутом до горизонту;

дія на вузол тертя або поверхню, що захищається, води або агресивних середовищ;

робота вузла тертя в умовах різких змін температурного режиму;

герметизація рухомих ущільнень, сальників і різьбових з'єднань;

тривала консервація машин, устаткування, приладів та металевих виробів;

необхідність спростити конструкцію, зменшити масу і розмір змащувальних систем та пристроїв.

1.4. Показники якості ПМ.

Експлуатаційні функції ПМ визначаються показниками, наведеними у [33].

До цих показників відносяться [1, 5, 9, 12]:

Зовнішній вигляд. Загалом ПМ – це мазеподібна однорідна речовина від світло-жовтого до чорного кольору. Поверхня ПМ, може бути: рівна і однорідна; шорстка; гранульована; оливного вигляду; липка; певного кольору, блискуча або тьмяна. Текстура ПМ залежить від ДФ, в'язкості ДС, від співвідношення компонентів, присадок і способу виготовлення. Зовнішній вигляд ПМ оцінюється візуально.

Температура краплепадіння – це мінімальна температура (°C), при якій ПМ, яке підігрівається у стандартному пристрої, починає приймати рідкий стан і спадає в формі крапель з камери спеціального термометру під впливом сили тяжіння. Ця температура характеризує можливість функціонування ПМ в вузлах, у певному діапазоні температур. Температуру краплепадіння можна розглядати як показник верхньої температурної межі працездатності ПМ. Залежно від температури крапання ПМ ділять на: низкоплавкі – нижче 65 °C; середньоплавкі – від 65 до 100 °C; високоплавкі – понад 100 °C. При виборі ПМ його температура повинна бути вище робочої температури вузла де воно застосовується, не менше ніж на 20 °C. Температуру краплепадіння визначають за ASTM D566.

Пенетрація ($\text{мм} \cdot 10^{-1}$) є одним з показників міцності ПМ, який характеризує його консистенцію. Пенетрація ПМ залежить, головним чином, від типу ДФ і в'язкості ДС. Чим вище в'язкість ДС та концентрація ДФ у ПМ, тим менше значення показника пенетрації. Високотемпературні ПМ зазвичай мають показник пенетрації у межах $170\text{--}400 \text{ мм} \cdot 10^{-1}$. Пенетрацію ПМ визначають за ASTM D 1403-10 (E) при 25 °C.

Ефективна динамічна в'язкість – це показник опору руху шарів ПМ, який визначає можливість використання ПМ в умовах низьких температур, а також їх стійкість до навантажень. В'язкість ПМ залежить від температури і швидкості деформації. З підвищенням температури і збільшенням швидкості деформації в'язкість ПМ зменшується. В'язкість ПМ визначає умови його заправки в вузли тертя при низьких температурах, впливає на пускові

характеристики вузлів де воно застосовується, зокрема підшипників. Під час експлуатації, структурно-механичні властивості ПМ стрімко змінюються, що виражається у зменшенні величини їх ефективної динамічної в'язкості (ЕДВ). Після зняття навантаження, в продовж певного часу величина ЕДВ ПМ повертається до своїх початкових значень.

До реологічних характеристик, які дають можливість оцінити зміну структурно-механичних властивостей ПМ під час експлуатації, можна віднести дотичне напруження зсуву (τ_r , Па), швидкість деформації зсуву або градієнт зсуву (D_r , s^{-1}), який виникає у шарі мастила під дією τ_r , та ЕДВ (η_m , $Pa \cdot s$). Причому, значення ЕДВ прийнято розраховувати за формулою Ньютона

$$\eta_m = \frac{\tau_r}{D_r}, \quad (1.2)$$

Пов'язуючи в'язкість ПМ з його компонентами, відмітимо, що залежність ЕДВ ПМ від в'язкості ДС носить лінійний характер і описується рівнянням

$$\eta_{cm} = a \times \eta + b_{нд,с}, \quad (1.3)$$

де η_{cm} – в'язкість ПМ;

a , b – коефіцієнти;

$\eta_{нд,с}$ – в'язкість ДС.

Визначення ЕДВ ПМ, проводять за ASTM D 1092.

Колоїдна стабільність (% мас.) визначає здатність ПМ утримувати ДС від виділення в окрему масу в результаті зберігання або експлуатації, під дією температури, тиску або внаслідок структурних змін. Колоїдна стабільність ПМ залежить від здатності загущувача утримувати ДС і від в'язкості самого ДС: чим вище значення в'язкості ДС, тим важче йому виділятися з об'єму ПМ. ПМ на базі мало в'язких олив або з малим вмістом ДФ мають недостатню колоїдну стабільність. Значення колоїдної

стабільності ПМ зазвичай не перевищує 30 %. Колоїдна стабільність визначається відповідно до ASTM D 1742.

Випаровуваність (% мас.) є показником, який визначає втрату легких вуглеводневих фракцій ДС, як при тривалому зберіганні, так і при експлуатації в умовах високої температури. Швидкість втрати маси ПМ з вузла тертя за рахунок випаровування залежить від властивостей ПМ та умов випаровування. У ПМ втрата маси від випаровування залежить від властивостей ДС, зокрема від молекулярної маси і тиску насичених парів компонентів. Швидкість випаровування ПМ в статичних умовах зменшується в міру зростання товщини шару ПМ. Це вказує на те, що при значній товщині шару поверхня ПМ збіднюється легколетючими компонентами. Швидкість їх дифузії в об'ємі ПМ є меншою ніж швидкість утворення пари і її дифузії в навколишнє середовище з поверхні. Випаровуваність ПМ визначається за ASTM D972.

Змащувальні властивості (протизносні, протизадирні, антифрикційні) – є функцією складу ПМ, технології його виготовлення, ступеня заповнення вузла тертя, товщини шару нанесення. Істотним фактором прояви змащувальних властивостей ПМ є умова потрапляння ПМ в зону тертя. Змащувальні властивості ПМ можна оцінити по показнику навантаження зварювання, індекс задиру та середньому діаметру плями зносу сталевго шару. Випробування змащувальних властивостей ПМ, зокрема діаметр плями зносу здійснюється на 4-х кульковій машині тертя (ЧКМ). Даний метод випробувань регламентований стандартом DIN 5151 350/4.

Водостійкість є одним з найважливіших показників якості ПМ від якого, залежить здатність ПМ виконувати свої функції. Водостійкість характеризує такі властивості ПМ, як: розчинність у воді, здатність поглинати вологу з навколишнього середовища (гігроскопічність), стійкість до змивання. Водостійкість безпосередньо впливає на антикорозійні властивості ПМ, тому стійкість мастильного шару до руйнування під дією

потоків води є одним з показників захисних властивостей ПМ. Водостійкість ПМ визначається відповідно до стандарту DIN 51 807/1.

Масова частка води (%) відноситься до показників якості ПМ, які підлягають обов'язковому визначенню. У складі ПМ може бути присутня вода. Причому, вода може виступати в складі ПМ як в якості однієї зі складових, так і в якості домішки. Наявність води в більшості ПМ не припустимо, однак в кальцієво-натрієвих ПМ, вода виступає в ролі компонента, який утворює певну структуру і зменшення її вмісту призводить до розпаду ПМ. Присутність води визначає характер кристалізації мил, а отже, і структуру ПМ. У присутності води натрові мила в оливах кристалізуються у формі пластинок, а в безводній мастилі вони утворюють нитки. Оптимальна структура цих ПМ формується при вмісті води у кількості біля 2 % мас. Вода входить до складу сферичних і нітеподібних міцел мила, зміщує температуру фазових перетворень, стабілізує міцели мил від злипання і зменшує зчеплення молекул мил, екрануючи їх полярні групи. Збільшення і зменшення кількості води по відношенню до оптимуму викликає розрідження ПМ. Вміст води в ПМ, може коливається в межах від 0,5 до 5 %, причому її присутність у складі ніяк не позначається на корозійних властивостях останніх. Масова доля води визначається згідно з ASTM D 95.

Масова частка механічних домішок (%) у ПМ, як і вода, підлягає обов'язковому визначенню. Механічні домішки потрапляють в ПМ або у вигляді найдрібнішого пилу (при виробництві), або ззовні (при зберіганні, транспортуванні). Домогтися повної відсутності в ПМ механічних домішок практично неможливо, а вимоги нормативної документації допускають кількість механічних домішок не більше ніж 0,025 %. Причому під механічними домішками розуміється головним чином пісок і інші, нерозчинні в петролейному ефірі тверді частки. Механічні домішки є негативним явищем і призводять до передчасного виходу зі строю вузла

тертя. Визначення механічних домішок у ПМ здійснюють за ГОСТ 1036-2014.

Визначення кислотного числа шляхом потенціометричного титрування. Цей показник характеризує наявність в ПМ вільних органічних кислот, які чинять досить істотний вплив на механічні властивості ПМ. Вміст вільних органічних кислот у ПМ, зазвичай коливається у діапазоні від 0,1 % до 0,3 %. Суть методу полягає в титруванні кислих з'єднань випробуваного продукту спиртовим розчином гідроксиду калію в присутності кольорового індикатора і визначенні для світлих нафтопродуктів кислотності, вираженої в мг КОН / 100 см³, для мастил - кислотного числа, вираженого в мг КОН / г. Визначення кислотного числа у ПМ здійснюється за ASTM D664-11a.

Вміст водорозчинних кислот і лугів. Водорозчинні кислоти і луги є небажаними домішками, що потрапляють у ПМ при недостатній підготовці (очищенні) базової оливи або накопичуються на стадії його виробництва, при недостатній глибині реакції омилення та подальшій промивці реакційної суміші водою. Водорозчинні луги можуть бути присутні в чистому вигляді або у вигляді мил нафтових кислот. Серед водорозчинних кислот можуть виявитися сульфокислоти як продукти глибокого окиснення деяких сірковмісних органічних з'єднань ДС. Інші водорозчинні кислоти і луги можуть потрапити в ПМ, наприклад, при використанні недостатньо чистої тари. Водорозчинні кислоти та луги викликають сильну корозію металевих поверхонь, тому їх присутність у ПМ неприпустима. Визначення водорозчинних кислот та лугів у ПМ здійснюється за ГОСТ 6307.

Корозійна дія на метали – це їх руйнування внаслідок протікання хімічних або електрохімічних процесів, що викликаються ПМ. Відсутність корозійного впливу ПМ на метали (сталь, чавун, мідь та її сплави тощо) визначають його протикорозійні характеристики. Оказувати корозійну дію на металеві поверхні можуть корозійно-агресивні речовини, що знаходяться у складі ДС, зокрема сірковмісні сполуки. Для зниження корозійної дії на метали до складу ПМ додають інгібітори корозії, які повинні гальмувати

корозію, викликану електрохімічними процесами. Оцінка корозійного впливу ПМ на метали відбувається згідно з ASTM D4048.

Захисні властивості – це здатність ПМ до захисту металевих поверхонь від атмосферної корозії та шкідливої дії агресивних середовищ (кислот, лугів). При захисті від атмосферної корозії ПМ оберігають поверхню металу від корозії головним чином тому, що вони утворюють на поверхні шар, який перешкоджають проникненню вологи і сірчистого ангідриду до цієї поверхні. ПМ можуть захищати метали від атмосферної корозії лише до тих пір, поки вони зберігаються на поверхні металу у вигляді суцільного шару. При нанесенні ПМ на вологу поверхню вони, перешкоджаючи випаровуванню вологи, не уповільнюють, а, навпаки, стимулюють корозійний процес, так як в цьому випадку вода, що залишилася на металі, прискорює корозію. Захисні властивості ПМ перевіряють у відповідності до ГОСТ 9.509-89.

Адгезійні властивості відносяться до числа найбільш важливих експлуатаційних властивостей ПМ. Так, антифрикційні ПМ, експлуатуються у особливих умовах, у порівнянні з іншими змащувальними матеріалами, що характеризуються значними швидкостями обертання поверхонь, підвищенню робочою температурою. Забезпечити надійну та довговічну експлуатацію вузла агрегату, завдяки його постійного змащення в таких умовах, можуть тільки ПМ, які мають зчеплення з металевою поверхнею, тобто не сповзають з неї під дією різних фізичних сил. Адгезійні властивості ПМ, які містять у своєму складі різні полімери та використовуються у підшипниках ковзання і качання, визначають за допомогою метода ASTM D2979.

Температура сповзання (°C) має велике практичне значення особливо для тих ПМ, які застосовуються для захисту від корозії металевих виробів, що нагріваються на сонці, іноді до порівняно високих температур. На вертикальних поверхнях, покритих ПМ, сповзання проявляється зазвичай відразу. З'являються тріщини і розриви шару, які швидко розширюються, і весь шар або більша його частина зміщується і повзе вниз, оголюючи поверхню металу, на якій залишається тонкий шар ДС ПМ. Сповзання ПМ

відбувається при температурах, значно нижчих, ніж їх температура краплепадіння. Температура сповзання залежить від багатьох факторів складу і способу охолодження ПМ, наявності в ній бульбашок повітря, товщини шару, обробки змащень поверхні і навіть від металу, на який нанесено ПМ. При визначенні температури сповзання ПМ використовують ГОСТ 6037-75.

1.5. Класифікація ПМ.

Враховуючи різноманіття асортименту ПМ, які випускає світова нафтопереробна та нафтохімічна промисловість, для спрощення процедури підбору того або іншого мастила для конкретних умов експлуатації було розроблено ряд їх класифікацій.

1.5.1. Класифікації ПМ, що прийняті в Україні [3-5].

Класифікація за типом масляної основи:

- Мінеральна (продукт переробки нафти).
- Синтетична (створена методом органічного синтезу).
- Рослинна (виробляється з агротехнічних культур).
- Комбінована (продукт змішування синтетичних і нафтових груп).

Класифікація за типом загущувача:

- Мильні. Найбільш широка група, яку виготовляють з додаванням кальцієвих, натрієвих, алюмінієвих і літієвих мил.
- Органічні. Їх склад включає полімери і полісечовини, рідше сажу.
- Неорганічні. Загущені бентонітами і силіконом.
- Вуглеводневі. Містять парафін і церезини.

Класифікація за сферою застосування (ГОСТ 23258-78):

- Антифрикційні. Використовуються для зниження сил тертя і мінімізації зносу контактних поверхонь, що труться. Мають дуже велику

область застосування і тому поділяються на підкласи: загального призначення і багатоцільові, термостійкі і протизадирні, приладові і редукторні, галузеві та ін.

- Консерваційні. Запобігають розвитку корозійних процесів різних металовиробів і частин механізмів. Відрізняються хімічної інертністю і випаро- та вологостійкістю.

- Ущільнювальні. Застосовуються для герметизації технічних / конструктивних зазорів і зниження поверхневого зносу, а також для поліпшення розділової здатності в роз'ємних та рухомих з'єднаннях. Згідно області застосування також підрозділяються на арматурні, вакуумні і різьбові.

- Канатні. Мають вузькоспеціалізоване застосування і використовуються для попередження зносу і корозії в пасмах сталевих канатів.

1.5.2. Класифікації ПМ, що застосовуються у США та країнах ЄС.

Класифікація ПМ NLGI (National Lubricating Grease Institute (USA)).

Перший параметр, на якому базується ця класифікація – це консистенція ПМ.

Відповідно до методики інституту, за допомогою лабораторного методу відмірюється показник пенетрації. Чим більше його числове значення, тим м'якше ПМ. Згідно цієї класифікації існує дев'ять класів від 000 до 6 [1, 7, 9].

Крім поділу згідно з показником консистенції, NLGI розбиває ПМ на категорії якості. Для певної відповідності тому чи іншому класу наразі з консистенцією визначається температура краплепадіння, а також стійкість до окиснення і випаровування, з трансформаційних змін консистенції, антикорозійних властивостей, сумісність з еластомерами, низькотемпературний момент обертання та ін.

Класифікація ПМ ISO 6743-9-2013 (International Organization for Standardization) є міжнародною системою класифікації відповідно до умов експлуатації, при яких вони використовуються. Цей стандарт встановлює класифікацію групи X (ПМ), яка входить в клас L (мастильні матеріали, індустриальні оливи та споріднені продукти). Стандарт застосовується до всіх категорій ПМ, що використовуються для змащування обладнання, вузлів машин, транспортної техніки та ін. [1, 7, 9].

Класифікація ПМ за DIN 51 502 (промисловий стандарт Німеччини) дає можливість судити про технічні характеристики ПМ: вузол застосування, тип ДС, пакет присадок, клас NLGI, діапазон робочих температур, стійкість до води. Тип ДФ в маркуванні не вказується [7, 9].

Німецьке позначення DIN використовується досить широко, однак не є загальновизнаним в Європі. Найбільш важливою частиною позначення є його закінчення, наступне за номером консистенції NLGI, за яким легко можна розшифрувати найважливішу характеристику ПМ – інтервал робочий температури.

В останні роки, класифікації прийняті в США та країнах ЕС, все частіше використовують в Україні. Цьому сприяє широке застосування імпортованих ПМ за відсутністю змащувальних матеріалів українського виробництва, що пояснюється дефіцитом сировини.

Але у той час, завдяки такій інтеграції, вітчизняні ПМ, обсяги виробництва, яких збільшаться за рахунок використання нових видів сировини, при проведенні процедури їх сертифікації у відповідності до нормативних документів, що прийняті в США та країнах ЕС, будуть задовольняти не тільки власні потреби, але експортуватися за кордон.

1.6. Сучасні тенденції виробництва ПМ в Україні.

Сьогодні в Україні серед вітчизняних виробників ПМ, котрі застосовуються у сфері нафтопереробної та нафтохімічної галузі, можна

виділити наступні: AZMOL British Petrochemicals (Азмол), «АГРИНОЛ», AKVILON ООО «ТДА», YUKO "СП Юкойл", XADO, GROM-EX, Oil Group та ін.

В Україні досі поширені ПМ на кальцієвих милах, типу Солідол Ж (для отримання ДФ використовуються жирні кислоти олив рослинного походження) та Солідол С (для отримання ДФ використовуються синтетичні жирні кислоти) [2, 11], які складають близько 50 % усього ринку ПМ. Це пояснюється незадовільною забезпеченістю сировиною і потужностями виробництва, а також відносно низькою, у порівнянні з іншими ПМ, собівартістю кінцевого продукту. Але ці ПМ характеризуються невисокими значеннями механічної стабільності і змащувальних властивостей, значним термоупрочненням та невисоким верхнім максимальним значенням температурного діапазону застосування (до $+65 - +70$ °C) [2].

Меншу долю у виробництві вітчизняних ПМ, внаслідок дефіциту сировини та її вартості, складають ПМ на літієвих милах – Літол 24, Фіол 1-3, Фіол-2У, ШРУЗ-4 та мастило № 158. ПМ на літієвих милах характеризуються високою працездатністю в інтервалі температур від -40 до $+120$ °C, мають хорошу водостійкість, механічну, термічну і антиокислювальну стабільність.

Також серед ПМ, що в останні роки виробляються в Україні, слід виділити комплексні літієві ПМ, які працездатні в більш широкому інтервалі температур (від -50 до $+160-200$ °C), навантажень і швидкостей обертання. Досі обсяг виробництва цих ПМ складає до 5 % від загального [2, 11].

Сьогодні особливий інтерес викликають дослідження з розробки комплексних ПМ на алюмінієвих милах. Ці ПМ можна віднести до багатофункціональних високоефективних мастильних матеріалів сучасного рівня якості.

Протягом останнього десятиріччя стрімко збільшується потреба у напіврідких ПМ, які з огляду на легкість нанесення їх на металеві деталі і поверхні в розплавленому вигляді, високої колоїдної стабільності,

нерозчинності у воді, застосовують як консерваційні та для збільшення терміну служби канатів і сталевих тросів, у вузлах тертя військової техніки, оптичних приладів та інших механізмів [2].

Також, слід зазначити, що наразі ринок ПМ України був і залишається одним із найбільш ємних серед країн СНД і на 80-90 % представлений продукцією світових брендів (LIQUI MOLY, SHELL, MOBIL, Teboil, Castrol, Dow Corning).

Серед факторів, які цьому сприяли, можна виділити наступні:

1) За останній час Україна здійснювала закупівлю різної закордонної техніки, яка для свого технічного обслуговування потребує оригінальних, внесених до керівництва з експлуатації, змащувальних матеріалів.

2) Дефіцит сировини для виробництва ПМ.

3) Значні виробничі витрати, і як слідство, висока собівартість кінцевого продукту.

4) ПМ, закордонного виробництва за рівнем якості, значно перевищують ПМ вітчизняного виробництва.

Отже, для стійкого розвитку галузі виробництва ПМ в Україні необхідно зменшити імпортозалежність за рахунок підвищення рівня якості продуктів вітчизняної хімічної промисловості, розширення обсягів виробництва та зменшення собівартості кінцевого продукту.

Вирішенню цих питань може посприяти розширення сировинної бази технологічного процесу за рахунок використання у якості основних компонентів ПМ (ДС, ДФ та наповнювача) вторинної сировини.

1.7. Перспективи використання вторинної сировини у виробництві ПМ.

Згідно з Проектом закону України «Про управління відходами» № 10411 від 02.07.2019 «Вторинна сировина – речовини та матеріали, отримані в результаті збирання, підготовки до відновлення або рециклінгу відходів, які

використовуються замість первинної сировини» [34] у загальному вигляді, ділять за наступними критеріями:

1. Хімічний склад (органічна, неорганічна);
2. Агрегатний стан (рідка, тверда, газоподібна);
3. Токсичність (отруйна, не отруйна);
4. Технологія (можливість переробки або обробки);
5. Місце утворення (промислова або побутова).

Розглядаючи вторинну сировину, яка буде використовуватися при виробництві ПМ, виділімо наступні види:

- макулатура (вторинна целюлоза);
- пластмаса, полімери (відпрацьовані вироби з ПП, ПС, ПВД, ПНД та ін.);
- нафтопродукти (відпрацьовані оливи, залишки від переробки нафти);
- гумові вироби (вторинний вулканізований каучук).

На рис. 1.2 наведено інформацію про сумарну частку вторинної сировини, що переробляється у різних країнах світу [35, 36].

Сьогодні питання використання вторинної сировини, що представлена побутовими і промисловими відходами, у технологічному процесі, зокрема при виробництві ПМ, є досить актуальним. Це зумовлено, розширенням сировинної бази, що в значній мірі, дозволить задовольнити стрімко зростаючий попит на ПМ.

Також, слід відзначити, що установки щодо виробництва ПМ з вторинної сировини можуть проектуватися для застосування безпосередньо в місцях накопичення вторинної сировини, тим самим знижуючи витрати на логістичні дослідження та транспортування сировини до місця переробки. А це неодмінно, у сукупності з дешевою сировиною, буде сприяти суттєвому зниженню собівартості кінцевого продукту – ПМ.



Рис. 1.2. Сумарна частка вторинної сировини, яка переробляється у різних країнах світу: 1 – Швеція; 2 – Швейцарія; 3 – Нідерланди; 4 – Франція; 5 – Німеччина; 6 – Норвегія; 7 – США; 8 – Фінляндія; 9 – Великобританія; 10 – Росія; 11 – Україна

Для використання вторинної сировини у виробництві ПМ вона повинна відповідати наступним вимогам:

- бути наявною у кількості, що забезпечить промислові обсяги її використання;
- бути безпечною при переробці (мати III або IV клас небезпеки);
- мати низьку вартість;
- мати хімічний склад, подібний до складу основних компонентів товарних ПМ;
- бути придатною до переробки;
- бути сумісною з іншими компонентами;
- володіти певним позитивним потенціалом властивостей;
- зумовлювати можливість інтегрування технології у відповідні діючі промислові схеми з застосуванням наявного обладнання.

Враховуючи ці вимоги, при виборі дисперсійного середовища з числа вторинної сировини, слід звернути увагу на речовини, які складаються з

вуглеводнів і мають властивості, близькі до ДС товарних ПМ, тобто до дистильатних та залишкових оливних фракцій нафтового походження.

Зазначеним вимогам відповідають відпрацьовані змащувальні оливи (ВЗО) різного функціонального призначення (індустріальні, моторні, гідравлічні, трансмісійні, компресорні, турбінні, тощо), котрі пройшли попередню підготовку [37, 38]. Сюди можна віднести й фракції, отримані при термічному крекінгу ВЗО та вуглеводневої частини нафтових шламів (НШ).

За даними, наведеними у роботі [39], в Україні, щорічно утворюється близько 500 тис. т ВЗО та 1200 тис. т. НШ, що дає можливість використовувати їх при виробництві ПМ у промислових масштабах. Враховуючи щорічну орієнтовну потребу України у ПМ, що складає близько 50 тис. тон, відзначимо, що використання ВЗО та НШ у виробництві ПМ, повністю задовольнить ці потреби.

Для переробки ВЗО розроблено безліч методів, до яких можна віднести їх спалювання [40] для отримання теплової енергії, використання як комплексного реагенту для флотації вугільних шламів [41], спікаючої добавки до вугільної шихти у процесах коксування кам'яного вугілля [42, 43], антикорозійних захисних матеріалів [44], сировини для отримання моторних та котельних палив [45, 46]. Сучасна переробка НШ, в основному, спрямована на отримання компонентів котельних і пічних палив, а також бітумних в'язучих [47-50].

Слід відзначити, що наведені вище способи переробки потребують складного технологічного обладнання, значних енергозатрат та знешкодження шкідливих викидів, що утворюються при їх реалізації.

Сьогодні, у технічній літературі зустрічається ряд робіт в яких пропанується використовувати ВЗО у якості ДС для виробництва ПМ. Так, на базі очищених відпрацьованих моторних олив, загущувача (графіту) та протизносної присадки авторами роботи [51] були отримані антифрикційні ПМ. Також відоме гідратоване кальцієве і вуглеводневе консерваційне ПМ з високими захисними властивостями на базі використання очищених

моторних ВЗО в якості дисперсійного середовища [52]. У роботі [53] на базі ВЗО, з якої були вилучені механічні домішки, продукти окиснення вуглеводнів оливи і розкладання присадок, і згущувача - натрієвих і кальцієвих мил, отриманих на основі кубових залишків жирних синтетичних кислот, було отримане антифрикційне ПМ загального призначення.

Загальним суттєвим недоліком робіт, наведених вище, є необхідність глибокого очищення ВЗО, що є досить трудомістким, багатостадійним процесом, що вимагає для своєї реалізації значних матеріальних витрат. Це головним чином, пов'язано з негативною дією детергентно-диспергувальних присадок, які перебувають у ВЗО, на формування структури ПМ, загущених металевими милами. Також на процес структуроутворення ПМ при його виробництві, і, як наслідок, на об'ємні, а також поверхневі властивості негативно впливають продукти окиснення вуглеводнів, що знаходяться в ВЗО [52-54].

Разом з тим, присадки, що знаходяться у ВЗО володіють яскраво вираженими антикорозійними властивостями, а продукти окиснення вуглеводнів (органічні кислоти та смолисто-асфальтенові речовини), є ПАР, що в кінцевому підсумку, сприяють поліпшенню трибологічних характеристик ПМ.

Отже, найбільш раціональним підходом у розробці технології виробництва ПМ на основі ВЗО та фракцій НШ, є їх використання без глибокого очищення, що дозволить зберегти позитивний потенціал їх властивостей та знизити виробничі витрати, пов'язані з очисткою, знешкодженням відходів, котрі утворюються, та вводом додаткової кількості присадок. Це можливо реалізувати, якщо до ДС підібрати з урахуванням сумісності ДФ (згущувач), який дозволить отриманій суміші набути властивостей ПМ відповідно до вимог нормативно-технічної документації.

На нашу думку, з усього різноманіття вторинної сировини, такою ДФ можуть стати відпрацьовані полімерні вироби (ВПВ), які у своїй більшості складаються з вуглеводнів, як і ВЗО та фракції НШ.

Наразі полімери використовують у хімічній промисловості, у побуті, у вигляді звичайної упаковки, тари, плівки, окремих деталей, тощо. Вироби з полімерів після закінчення використання потрапляють на звалища, причому тара і упаковка мають найкоротший термін служби – від декількох днів до року. Частка ВПВ у складі твердих побутових відходів (ТПВ) постійно зростає, і у середньому сягає 10 %.

ВПВ, як і власне полімери, підрозділяються на [55, 56]:

- термопластичні – полімери, які при нагріванні набувають властивостей пластичності, плинності. До цього виду відносяться поліетилен низького тиску (ПНТ) та поліетилен високого тиску (ПВТ), поліпропілен (ПП), полістирол (ПС) та ін.;

- реактопласти – полімери, що вони під дією температури не переходять у в'язко-пластичний або плинний стан – поліуретан, епоксидні смоли, фенольні смоли та ін.

Молекула поліетилену – це ланцюг з атомів вуглецю, до кожного з яких приєднано по два атома водню [57-60]:



ПНТ має високу міцність і незначне відносне подовження при розриві. Він має підвищену морозостійкість (температура склування – приблизно мінус п'ятдесят градусів за Цельсієм) і характеризується слабкою міжмолекулярною взаємодією (відсутні полярні групи в ланцюзі), він схильний до хладоплинності, тобто при постійному навантаженні згодом відбувається деформація.

Поліпропілен – синтетичний термопластичний неполярний полімер, що належить до класу поліолефінів. Вирішальне значення для властивостей

полімеру має просторове розташування бічних груп CH_3 – по відношенню до головного ланцюга [57, 60]:



Полістирол відноситься до групи синтетичних полімерів класу термопластів, продукт отримують в промисловості полімеризацією стиролу. Готовий продукт відрізняється стабільними параметрами і високою чистотою та має наступну формулу [57, 60]:



Полімер характеризується слабкою полярністю, маючи високі діелектричні властивості, що вони незначно залежать від частоти струму і температури. Він є розчинним у кетонах, ароматичних вуглеводнях, альдегідах і ефірах, але не розчиняється в спиртах, стійкий до кислот, лугів і води.

Найбільший інтерес для повторного використання представляють термопластичні полімери. До того ж необхідності переробки відпрацьованих полімерних виробів сприяє той факт, що вони негативно впливають на навколишнє середовище у зв'язку з тим, що їх розкладання у ґрунтах потребує понад 300 років.

Згідно з даними державної служби статистики України, щорічно в країні накопичується понад 40 тис. тонн ВПС, у складі котрих 31 % поліетилену, 10 % поліпропілену та 8 % полістиролу.

Наразі найпростішими вживаними способами утилізації цих матеріалів є поховання на полігонах та спалювання з метою отримання енергії [61]. Поширеніший спосіб утилізації – подрібнення та грануляція поліетиленових виробів для подальшого виробництва пакетів, плівок тощо [62, 63], отримання різних складних технічних виробів методом лиття під тиском [64, 65] та використання для виробництва синтетичного палива [66-71].

Окреме місце у переробці вторинних полімерів займають методи каталітичної термодеструктивної переробки. Це дає змогу отримати суміш вуглеводнів, що придатна для використання як добавка до моторних палив або як сировина для діючих нафтохімічних установок [72]. Завдяки деструкції поліетилену у присутності синтетичного алюмосилікатного каталізатору можна отримати фракцію, що подібна до бензинової [73]. У роботі [74] запропоновано шляхом термокаталітичної деструкції поліетилену отримувати компоненти моторних палив, що містять у своєму складі значну кількість вуглеводнів ізомерної будови. Це дасть змогу поліпшити їх антидетонаційні властивості. Запропоновано також метод виробництва мазуту з муніципальних відходів пластмаси шляхом послідовного процесу піролізу та каталітичного риформінгу з використанням комерційних Y-цеолітів та природних цеолітових каталізатори [75].

Авторами роботи [76] був проведений двоступеневий піроліз-каталіз поліетилену високої густини, який охоплює піроліз полімеру на першій стадії з подальшим каталізом вуглеводневих піролізних газів, що виділилися на другій стадії, на твердих кислотних каталізаторах (мезопористий MCM-41 та мікропористий цеоліт ZSM-5). В результаті можливе отримання вуглеводневої фракції бензинового діапазону (C_8-C_{12}). Вихід високоароматизованого продукту склав 95-96 % за масою.

Спільним недоліком наведених технологічних напрямків переробки вторинних полімерних ресурсів є те, що наразі всі вони знаходяться на стадії дослідження й, принаймні в Україні, не впроваджені у діюче виробництво. Насамперед це пов'язано зі складністю та специфічністю апаратурного

оформлення і потребою створення спеціалізованих виробничих потужностей, що, в свою чергу, спричинить високу собівартість і, як наслідок, слабку конкурентоспроможність отримуваної продукції. В свою чергу, все викладене є наслідком системної особливості згаданих технологічних напрямків: їхньою першочерговою метою є утилізація відходів, а не отримання конкурентоспроможної продукції шляхом рециклінгу вторинних ресурсів.

Відзначимо, що процесам переробки різної полімерної сировини з отриманням що товарних моторних палив, то й їх компонентів, у технічній літературі присвячено багато уваги, але їх переробка, націлена на отримання змащувальних матеріалів, на нашу думку, досі вивчена недостатньо.

З огляду на це, певний інтерес викликає некаталітичний процес піролізу відходів полімерів – поліетилену (ПЕ), 96 % поліетилентерефталату (ПЕТФ) та воску Fischer-Tropsch (FT) – за умов атмосферного тиску та температури 385 °C, який сприяє деструкції високомолекулярних речовин з утворенням молекул з молекулярною масою, наближеною до компонентів змащувальних олив. На наступній стадії використовується гідроізомеризація для перетворення продукту в базову оливу (UCBO) з низькою температурою застигання від -13 до -37 °C, в'язкістю 3,4-5,4 мм²/с та індексом в'язкості в діапазоні 150-160 од. Основним побічним продуктом є дизельне паливо та незначна кількість гавзоподібних вуглеводнів (переважно метану). Вихід продуктів піролізу при температурі 385 °C становив 37-57 % за масою, а вихід оливи – 60-70 % мас. [77].

Існує ряд робіт, у яких пропонується використовувати поліетилен як додатковий компонент ПМ. Так, наприклад, автори роботи [78] пропонують використовувати низькомолекулярний поліетилен (відхід виробництва поліетилену високого тиску) у якості дисперсної фази при виробництві ПМ.

В роботі [79] запропоновано додавати різноманітні відходи та чисті полімери (поліетилен, поліпропілен та EVA-сополімер) до літєвого ПМ для

модифікації його в'язкості. Встановлено, що перероблені полімери помітніше поліпшують реологічні властивості ПМ, ніж вихідні матеріали.

Були проведені дослідження за напрямком виготовлення ПМ шляхом додавання суміші поліпропілену і поліетилену високої густини (PP+HDPE) до суміші базових парафінових мінеральних олив групи I і групи II (кінематична в'язкість при 40 °C становить 160 мм²/с), які виробляються компанією Indian Oil Corporation Ltd. (Фарідабад, Індія). Результатом роботи стало отримання пластичного ПМ з високими реологічними властивостями [80].

На базі змішування двох компонентів, розплавленого поліпропілену або поліетилену низької густини в ДС, яка містить стеарат натрію, було отримано ПМ, яке на 80-85 % проявляє більшу стійкість до води, ніж звичайне натрієве ПМ [81].

Але суттєвим недоліком наведених робіт є те, що додавання полімерів здійснювалося у дистилятні фракції або у товарні ПМ, а питання, пов'язані з використанням цих добавок у ВЗО без глибокого очищення останніх практично не розглядалося.

Незважаючи на широкий спектр розроблених та впроваджених технологій переробки та утилізації ВПС, їх зазначені вище недоліки призводять до того, що обсяг накопичення та негативного тиску на довкілля цих матеріалів з кожним роком дедалі зростає. У цілому ряді країн наразі діють чи вводяться обмеження – аж до повної заборони – на виробництво, ввезення та застосування пластикових пакетів, пляшок, тощо [82, 83]. Що стосується України, то урядом нашої держави вже прийнято у першому читанні Проект Закону №2051-1 від 18.09.2019 про обмеження обігу пластикових пакетів на території України з 2022 року [84].

Отже, з одного боку, пошуки простих та ефективних методів переробки ВПС, а надто – з отриманням високоліквідної імпортозаміщуючої продукції, є вельми актуальними і не втрачатимуть актуальності у близько- та середньостроковій перспективі хоча б лише з екологічних міркувань. Разом з тим, для України в умовах існуючого наразі дефіциту матеріалів на нафтовій

основі власного видобутку та вартісності імпортованих промислових ПМ, ВПС враховуючи їх природу, хімічний склад та наявні ресурси, можна розглядати як важливу сировинну для виробництва імпортозаміщуючої продукції, зокрема ПМ. Це, у свою чергу, буде сприяти розвитку передових технологій переробки ВПС та виходу вітчизняної продукції на зовнішні ринки.

Розглядаючи серед вторинної сировини матеріали, що можуть бути використані у виробництві наповнювачів для ПМ, слід звернути увагу на такі органічні матеріали, як вторинний вулканізований каучук (ВВК), представлений відпрацьованими автомобільними шинами [85] та вторинна целюлоза (ВЦ), представлена використаним гофорокартоном. До переваг подібних матеріалів можна віднести їх дешевизну (у порівнянні з наповнювачами, що на теперішній час застосовуються у промисловості), значні запаси та здатність до поліпшення деяких властивостей ПМ.

ВВК є одними з численних промислових видів вторинних матеріалів, які щорічно накопичуються у значній кількості на полігонах та сміттєзвалищах. За прогнозами Конференції ООН з навколишнього середовища і розвитку обсяг твердих відходів до 2025 року виросте в 4-5 разів. Загальносвітові запаси ВВК оцінюються в 25 млн. т. при щорічному прирості не менше ніж на 7 млн. тонн. Зокрема в Україні щорічно накопичується близько 100 тис. тон. [86].

Наразі більш-менш кваліфікованій переробці піддається лише 30 % від загального об'єму ВВК, а власне переробка полягає переважно у спалюванні для отримання теплової енергії [87] та у механічному подрібненні у крихту, яка знаходить своє широке застосування у різних галузях промисловості [88-90].

Для вирішення цієї проблеми, у роботах [91-95] запропоновано використовувати технологію піролізу, яка дозволяє отримати рідку вуглеводневу фракцію, коксовий залишок та метал. Проте існуючі установки піролізу не в змозі переробити ту кількість ВВК, яка щорічно утворюється в нашій країні. В багатьох країнах ЄС промислові підприємства оплачують

утилізацію ВВК, котрі утворюються при їх функціонуванні [96]. Це відкриває можливість не лише міжнародної інтеграції при запровадженні в Україні технології виробництва наповнювача до ПМ на основі ВВК, а й значного підвищення її рентабельності та отримання прибутків від продажу ліцензій (авторських прав) на використання подібної технології.

Розглядаючи перспективи застосування ВВК у ПМ, слід відмітити, що для збереження потенціалу позитивних властивостей ВВК, зокрема герметизуючих, які будуть використовуватися у ПМ, максимальна робоча температура мастила, не повинна перевищувати 160 °С – температури вулканізації ВВК [97]. А це, як раз, відповідає верхній температурній межі робочих умов застосування ущільнюючих ПМ для важко навантажених різьбових з'єднань [98].

Також, в Україні щорічно утворюється не менше ніж 100 тис. тон, картонно-паперових відходів [99, 100] – ВЦ. Основна її маса підлягає рециклінгу – переробляється на підприємствах картоно-паперової промисловості у папір та картон [101, 102]. Частина ВЦ також, застосовується у виробництві будівельних матеріалів [103]. Але, у якості альтернативного напрямку її переробки, запропонуємо використання ВЦ у ПМ, у якості наповнювача, який здатен підвищувати стабільність та герметизуючі властивості останніх.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1.

1. Аналіз літературних джерел, присвячених застосуванню пластичних мастил для забезпечення надійної експлуатації вузлів, агрегатів та техніки у цілому, показав, що вони виконують усі ті функції, що і рідкі оливи, але у досить специфічних умовах (високих швидкостях переміщення та навантаженнях), де застосування рідких змащувальних олив неможливо.

2. Основні властивості пластичних мастил залежать від компонентів (дисперсійного середовища, дисперсної фази, наповнювачів та присадок), що входять до складу пластичних мастил. Тому хімічний склад, фізичні властивості, сумісність компонентів та їх співвідношення є визначальними факторами, керуючи якими можна отримувати пластичні мастила з заданим рівнем якості (експлуатаційних властивостей).

3. Для визначення рівня якості та простоти підбору пластичних мастил до певних умов експлуатації існує ряд їх класифікацій, що базуються на певній номенклатурі показників, визначення яких регламентовано міжнародними (ISO) та державними (ДСТУ, ASTM, DIN) стандартами.

4. Вітчизняні підприємства в умовах дефіциту сировини та застарілих технологій виробництва, наразі не спроможні задовольнити зростаючий попит на пластичні мастила і досі виробляють значну кількість мастил на кальцієвих та гідратованих кальцієвих милах, які мають невисокі значення верхньої межі температурного інтервалу застосування. Це призвело, до того, що ринок пластичних мастил України на 80-90 % представлений продукцією закордонних фірм-виробників, а мастила вітчизняного виробництва за своєю собівартістю та рівнем якості не спроможні з ними конкурувати.

5. Наявний в Україні дефіцит матеріалів нафтового походження та висока вартість імпортової сировини створюють передумови для вивчення можливості залучення до виробництва пластичних мастил вторинних ресурсів – зокрема відпрацьованих олив та мастил, вторинних полімерних матеріалів та ін. Критичний аналіз літературних джерел показує, що серед

названих матеріалів, значні ресурси котрих є наявними у нашій державі, є такі, що характеризуються досить перспективними властивостями з точки зору тематики нашої роботи.

6. Спільним недоліком технологічних напрямків переробки вторинних нафтових, а надто – полімерних ресурсів є те, що наразі всі вони знаходяться на стадії дослідження й, принаймні в Україні, мають обмежене впровадження у діюче виробництво. Насамперед це пов'язано зі складністю та специфічністю апаратурного оформлення і потребою створення спеціалізованих виробничих потужностей, що, в свою чергу, спричинить високу собівартість і, як наслідок, слабку конкурентоспроможність отримуваної продукції. В свою чергу, все викладене є наслідком системної особливості згаданих технологічних напрямків: їхньою першочерговою метою є утилізація відходів, а не отримання конкурентоспроможної продукції шляхом рециклінгу та переробки вторинних ресурсів.

7. Для України в умовах існуючого наразі дефіциту матеріалів на нафтовій основі та вартісності імпортованих промислових мастил та олій вторинні нафтопродукти та полімерні матеріали, враховуючи їх властивості, хімічний склад та наявні ресурси, можна розглядати як важливу сировинну базу для виробництва імпортозаміщуючої продукції, а саме пластичних мастил.

8. Перед економікою ЄС та інших країн гостро постає проблема переробки вторинних нафтових та полімерних матеріалів, обсяги накопичення котрих перевищують можливості переробки, або вимагають реалізації дуже складних технологій утилізації. Отже, розробка виробництва пластичних мастил на основі згаданих матеріалів відкриє для України можливість виходу на зовнішні ринки – що власне конкурентоздатної продукції, то й актуальних передових технологій переробки вторинних полімерних ресурсів та рециклінгу мастил нафтового походження. Розроблення таких технологій матиме економічне значення у разі можливості їх реалізації з застосуванням діючого обладнання відповідних

підприємств без за діяння таких високотехнологічних прийомів, як каталітичний або високотемпературний крекінг, обробка під підвищеним тиском чи вакуумом та ін. Ще однією необхідною вимогою є якомога повніший перехід оброблюваного матеріалу у кінцеві товарні продукти без утворення значних обсягів нових вторинних матеріалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 1.

1. Манг Т. Смазки. Производство, применение, свойства: [справочник] / Пер. с англ. под ред. В.М. Школьников. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. – 944 с.
2. Ищюк Ю.Л. Состав, структура и свойства пластичных смазок / Ю.Л. Ищюк [текст]. Киев: Наукова думка, 1996. – 512 с.
3. Топливо, смазочные и консервационные материалы / В.В. Остриков, С.А. Нагорнов, О.А. Клейменов и др. - Белгород: БГСХА, 2008. – 262 с.
4. Джерихов В.Б. Автомобильные эксплуатационные материалы. [Часть II. Масла и смазки] / В.Б. Джерихов. - С-Петербург: ГАСУ, 2009. – 225 с.
5. Трансмиссионные масла. Пластичные смазки. / Р. Балтенас, А.С. Сафонов, А.И. Ушаков, В. Шергалис. – СПб.: ООО «Изд-во ДНК», 2001. – 208 с.
6. Технология производства смазочных масел и спецпродуктов / В.А. Тыщенко, И.А. Агафонов, А.А. Пимерзин и др. Учебное пособие. – Самара, СамГТУ, 2013. – 235 с.
7. Черный Р. Пластичные смазки / Р. Черный.: PWN, 2018. – 292с.
8. Трение, износ и смазка (трибология и триботехника) / Под общ. ред. Чичинадзе А. – М.: Машиностроение, 2003. – 576с.
9. Rizvi S.Q.A. Lubricant Chemistry, Technology, Selection, and Design / S.Q.A. Rizvi. - ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2009. – 443p.
10. Царёв О. А. Смазочные материалы : учебное пособие / О.А. Царёв, В.В. Зезюля. – М. : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2013. – 88 с.
11. Modern Technology of Petroleum, Greases, Lubricants & Petro Chemicals (2nd Revised Edition) / NIIR Board of Consultants & Engineers/ NIIR project consultancy services, 2015. – 704 p.

12. Casserly E. The Effect of Base Oils on Thickening and Physical Properties of Lubricating Greases / E. Casserly, T. Langlais, S. P. Springer, A. Kumar // The european lubricants industry magazine –Tech. – 2018. – №.144. – pp. 32-37.

13. De Laurentis N. The influence of bearing grease composition on friction in rolling/sliding concentrated contacts / N. De Laurentis, A. Kadiric, P.M. Lugt, P.M. Cann // Tribol. Int. – 2016. – №94. – pp.624–632.

14. Караулов А. К., Худолий Н. Н. Автомобильные масла. Моторные и трансмиссионные. Ассортимент и применение: [Справочник] / А.К. Караулов, Н.Н. Худолий. – К.: Журнал «Радуга», 2000. – 436 с.

15. Смирнов А.В. Автомобильные эксплуатационные материалы. [Учебное пособие] / А.В. Смирнов. – НовГУ им. Ярослава Мудрого. – Великий Новгород, 2004. – 348 с.

16. Ананьев С.И. Эксплуатационные материалы для автомобилей и тракторов / С.И.Ананьев, В.Г. Безносков, В.В. Беднарский.– М.: Ozon, 2006. – 384 с.

17. Колосюк Д.С. Експлуатаційні матеріали: Підручник. / Д.С. Колосюк, Д.В. Зеркалов. – К.: Основа, 2003. – 200 с.

18. Шпак О. Г. Нафта і нафтопродукти / О. Г. Шпак – К.: Янсон-К, 2000. – 370 с.

19. Паливо-мастильні матеріали, технічні рідини та системи їх забезпечення./ Під ред. В.Я. Чабанний. – Кіровоград: Центрально-Українське видавництво, 2008. – 500с.

20 Rajvanshi A. Lubricating Grease from Waste Cooking Oil and Waste Motor Sludge / A. Rajvanshi, P.K. Pandey // International Scholarly and Scientific Research & Innovation. – 2016. – №10(9). – pp. 1220–1223.

21. Минеральные масла из тяжелой нефти республики татарстан / С.М. Петров, Д.А. Ибрагимова, А.Н. Петрова, И.А. Иванова, А.А. Мухаметзянова, Р.К. Ибрагимов, Д.А. Баранов // Вестник технологического университета. – 2016. – Т.19. – №18. – С. 50–53.

22. Совершенствование технологии получения базовых минеральных масел и парафинов / Е.И. Грушова, О.В. Карпенко, О.В. Лабкович, А.А. Аль-Разуки // Труды БГТУ. – 2015. – № 4. – С. 126-129.
23. Мамедьяров М.А. Химия синтетических масел / М.А. Мамедьяров. – Л.: Химия, 1989. – 240 с.
24. Серебряков Б.Р. Новые процессы органического синтеза / Б.Р. Серебряков, Р.М. Масагутов, В.Г. Правдин и др. М.: Химия, 1989. – 400с.
25. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: учеб. для хим.-технол. спец. вузов / Н.Н. Лебедев. -4-е изд. перераб. и доп. М.: Химия, 1988. – 588с.
26. Кренцель, Б.А. Будущее нефтехимии/ Б.А. Кренцель.- М.:Знание, 2002. – 48с.
27. Мамедьяров М.А. Синтетические смазочные масла (Структура и свойства) / М.А. Мамедьяров, Ф.Х. Алиева, Г.Н. Гурбанов. –М.: Научный мир, 2017. – 336с.
28. Получение базовых масел III группы качества по классификации API из тяжелого углеводородного сырья с применением гидрокаталитических процессов / Р. Р. Заклева [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 17. – С. 209–212.
29. Каюкова Г.П. Применение гидрогенизационных процессов для получения белых масел из тяжелых нефти Ашальчинского месторождения / Г.П. Каюкова, С.М. Петров, Г.П. Романов // Химия и технология топлив и масел. – 2012. – № 4. – С.9–15.
30. Фамутдинов Р.Н., Определение качества сырья для высокоиндексных масел из остатка гидрокрекинга / Р.Н. Фамутдинов, С.В. Дезорцев // Башкирский химический журнал. – 2013. – Т. 20. – № 4. – С. 37–39.
31. Основные процессы нефтепереработки: [справочник] / [Р.А. Мейерс и др.]; пер. с англ. 3-го изд.; под ред. О.Ф. Глаголевой, О.П. Лыкова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 944с.

32. Hydrocarbon Processing's. Refining Processes Handbook, 2008. – 296 р.
33. ДСТУ 4310:2004. МАСТИЛА. Номенклатура показників якості. БЗ № 3-2004/110. Видання офіційне. - Київ. ДЕРЖСПОЖИВСТАНДАРТ УКРАЇНИ, 2005. – 7с. - [Чинний від 2005-07-01].
34. Офіційний портал Міністерства енергетики та захисту довкілля. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://menr.gov.ua> > files > images > news_2019
35. Офіційний сайт проекту Biowatt. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.biowatt.com.ua/analitika/pererobka-vidhodiv-v-rozvinenih-krayinah-svitu/>
36. Рециклинг отходов: актуальность возрастает / И.Р. Шегельман, А.С. Васильев, П.О. Щукин, О.Н. Галактионов, Ю.В. Суханов // Инженерный вестник Дона. 2014. – №3.- [Электронный научный журнал]. Режим доступу: URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2014/2479.
37. Григоров А.Б. Використання вторинних енергоресурсів у виробництві пластичних мастил / А.Б. Григоров // Тези доповіді на Технологія-2018 : XXI матеріали міжнар.наук.-техн. конф., 20-21 квіт. 2018 р.,м. Сєверодонецьк. Ч. I / [укл. : Тарасов В.Ю.]. – Сєверодонецьк : [Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля], 2018. – С.18–19.
38. Григоров А.Б. Отримання рециклінгових паливо-мастильних матеріалів / А.Б. Григоров // Збірка тез доповідей на XXVI міжнародну науково-практичну конференцію “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” (MicroCAD-2018), 16 по 18 травня 2018 р., м. Харків. – С.221.
39. Прокопенко О.В. Еколого-економічні засади вторинної переробки нафто відходів / О.В. Прокопенко, В.Ю. Школа // Механізм регулювання економіки. – 2011. – № 1. – С. 281–284.

40. Утилизация отработанных масел / А. Р. Хафизов, Н. Р. Сайфуллин, Р. М. Ишмаков, А. Ю. Абызгильдин. – Уфа: Государственное издательство научно-технической литературы «Реактив», 1996. – 260 с.

41. Вахонина Т. Е. Использование отработанных моторных масел для флотации угольных шламов / Т. Е. Вахонина, М. С. Клейн, И. А. Горбунков // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2009. – № 1. – С. 15–17.

42. Grigorov A.B. Organic clinkering additives in coking batch: A review/ A.B. Grigorov, O. I. Zelenskii // Coke and Chemistry. – 2013. – № 56, pp. 248–252.

43. Григоров А.Б. Применение отработанных моторных масел для повышения спекаемости газовых углей / О.И. Зеленский, А.Б. Григоров. К.В. Шевченко // Экология и промышленность. - №3-4. -2017. - С.109–113.

44. Прохоренков В. Д. Использование отработанных моторных масел как основы для консервационных материалов / В. Д. Прохоренков, В. В. Остриков, Л. Г. Князева // Практика противокоррозионной защиты. – 2000. – № 2. – С. 40–45.

45. Ушакова А.В. Рециклинг отработанного масла с целью получения товарных нефтепродуктов / А.В. Ушакова, Г.М. Сибгатуллина, Ю.К. Смирнова // Новое слово в науке: перспективы развития : материалы VI Междунар. науч.–практ. конф. (Чебоксары, 20 нояб. 2015 г.) / редкол.: О.Н. Широков [и др.] – Чебоксары: ЦНС «Интерактив плюс», 2015. – С. 14–15. – ISSN 2411-8133.

46. Григоров А.Б. Новое направление в использовании отработанных смазочных масел / А.Б. Григоров. Д.И. Ершов // Тезисы доклада на международной научной конференции «Micro-CAD». – Харьков, 2012. – С. 225.

47. Шрубок А.О. Перспективы использования нефтешлама в составе топливной композиции / А.О. Шрубок, Е.И. Грушова, А.И. Юсевич,

М.А.Тимошкина // Труды БГТУ. Серия 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2010. – Выпуск XVIII. – С. 57–60.

48. Сухонослова А.Н. Основные направления квалифицированного использования кубовых остатков выделения дизельных фракций из нефтесодержащих отходов/ А.Н. Сухонослова, М.С. Кузнецова, Н.Г. Гладышев, В.В. Ермаков, А.А. Пименов // Экология и промышленность России. – 2011. – №12. С.10–14.

49. Десяткин А. А. Разработка технологии утилизации нефтяных шламов / Десяткин Алексей Александрович /Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Специальность 05.17.07. – 2004. – 193 с.

50. Идрисов В.И Модифицированные битумы из нефтешламов / В.И. Идрисов, А.М. Сыроежко, С.В. Дронов // Технологии нефти и газа. – 2013. – № 2(85). – С. 18–22.

51. Корнев А.Ю. Получение пластичных смазок на основе отработанных масел / А.Ю. Корнев, И.Н. Шихалев, В.В. Остриков // Наука в центральной России. – 2013. – С. 227 - 228.

52. Скобельцин А.С. Исследование возможности использования отработанных моторных масел в качестве дисперсионной среды мыльных смазок / А.С. Скобельцин, В.Л. Немец // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2005. – № 9. – С. 32–37.

53. Шихалев И.Н. Способ получения дисперсионной среды смазок на основе отработанных моторных масел и оценка эффективности работы пластичной смазки в узле трения [Текст] / Шихалев И.Н. // Наука в центральной России, – 2015. – № 5. – С. 85-91.

54. Покровская С.В. Применение регенерированного отработанного моторного масла и органического отгона шлама в производстве мыльных и углеводородных пластичных смазок / Покровская, С. В., Булавка, Ю. А., Богданович, А. И., Зубова, А. В.// Вестник Полоцкого государственного

университета. Серия В, Промышленность. Прикладные науки: научно-теоретический журнал.- Новополюцк. – 2012. – № 11. – С. 104–108.

55. Уайт Дж.Л. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / Дж.Л. Уайт, Д.Д. Чой. [пер. с англ. яз. под. ред. Е.С. Цобкалло] – СПб.: Профессия, 2006. – 256 с.

56. Свиридов Е.Б. Книга о полимерах: свойства и применение, история и сегодняшний день материалов на основе высокомолекулярных соединений / Е.Б.Свиридов, В.К. Дубовый. Архангельск, 2016. – 392 с.

57. Гетьманчук Ю. П. Хімія та технологія полімерів : підручник / Ю. П. Гетьманчук, М. М. Братичак; Наук.-метод. центр вищ. освіти МОН України. – Л.: Бескид Біт, 2006. – 495 с.

58. Братичак М. М. Хімічна технологія синтезу високомолекулярних сполук : підручник / М. М. Братичак, Ю. П. Гетьманчук; Нац. ун-т «Львів. Політехніка». – Л., 2009. – 411 с.

59. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения / Ю.Д. Семчиков. – М.: Академия, 2008. – 560 с.

60. Кулезнев В.Н. Химия и физика полимеров: [Учебник] / В.Н. Кулезнев, В.А.Шершнев. - М.: КолосС, 2007. – 367с.

61. Денисенко Т.М. Дослідження сучасних технологій переробки пластикових виробів / Т.М. Денисенко // Вісник чернігівського державного технологічного університету. –2014. – № 1 (71). – С. 55–64.

62. Пат. 2537916 Россия, МПК 6 С 10 L1/00. Синтетическое топливо и способ его получения / Картовенко В.М., Макаров Ю.В.; Заявитель и патентообладатель Макаров Юрий Васильевич. - Опубликовано 10.01.2015. – Бюл. № 1.

63. Іщенко В.А. Дослідження циклу утилізації пластикових виробів // Вісник національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження» – 2012. – № 1. – С. 77-79.

64. Мікульонок І. О. Обладнання і процеси переробки термопластичних матеріалів з використанням вторинної сировини: монографія. – К.: ІВЦ Видавництво «Політехніка», 2009. – 265 с.

65. Гаврилюк Ю.М. аналіз технології виготовлення виробів із поліетилену методом литва під тиском / Ю.М. Гаврилюк, А.Т. Хасанов // Вісник КНУ імені Михайла Остроградського. – 2010. – Випуск 6(65). – Частина 1.– С. 89–91.

66. Рамазанов К.Р. Композитное топливо из отходов / К.Р. Рамазанов, Б.М. Кусаинова // Новый университет. – 2016. – №1 (47). – С. 9-11.

67. Григоров А.Б. Про технологічну переробку використаної поліетиленової тари / А.Б. Григоров. О.О. Мардупенко, К.В. Шевченко // Збірка тез доповідей на XXI міжнародної науково практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я». – Харків, 2013. – С. 290.

68. Григоров А.Б. Исследование процессов переработки полимерных материалов / А.Б. Григоров. О.О. Мардупенко // Збірка тез доповідей доповідей Всеукраїнська студентська конференція «Наукова Україна». – Дніпропетровськ, 2015 – С. 94-95.

69. Григоров А.Б. Термодеструктивная переработка полиэтилена во вторичные энергоресурсы / А.Б. Григоров, А.А. Мардупенко // Збірка тез доповідей III міжнародна науково – практична конференція «Сучасні ресурсозберігаючі технології. Проблеми і перспективи». – Одеса, 2015 – С. 173.

70. Григоров А.Б. Застосування твердих побутових відходів поліетилену та поліпропілену у виробництві пластичних мастил / А.Б. Григоров // Другий том збірника тез доповідей IX Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». Дніпро. – 2019. – Т. II. – С. 44-46.

71. Grigorov Andrey. Production of boiler and furnace fuels from domestic wastes (polyethylene items) / Andrey Grigorov, Aleksey Mardupenko, Irina

Sinkevich, Alena Tulskaia, Oleg Zelenskyi // *Petroleum & Coal journal*. – 2018. – Volume 60. – Issue 6. – pp. 1149-1153.

72. Галиахметов Р.Н. Способ получения топлива из отходов полиэтилена / Р.Н. Галиахметов, О.М. Судакова // *Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения: материалы всерос. научн. конф.* – Самар. гос. универ. – Самара. – 2016. – Ч.2. – С. 249 – 250.

73. Фурда, Л.В. Каталитическая деструкция полиэтилена в присутствии синтетических алюмосиликатов / Л. В. Фурда, И. Г. Рыльцова, О. Е. Лебедева // *Журнал прикладной химии*. – 2008. – Т.81 – Вып.9. – С.1555–1558.

74. Получение моторного топлива из отходов полимеров / И.С. Корнеев, Р.А. Козловский, В.Ф. Швец, Ю.П. Сучков, А.М. Костин // *Успехи химии и химической технологии*, Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва. – 2009. – Т. XXII. – №6. – С. 44–49.

75. Fuel Oil Production from Municipal Plastic Wastes in Sequential Pyrolysis and Catalytic Reforming Reactors / M. Syamsiro, H. Saptoadi, T. Norsujianto etc // *Energy Procedia*. – 2014. – Volume 47. – pp. 180–188.

76. Ratnasari D.K. Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils / D.K. Ratnasari, M.A. Nahil, P.T.Williams.// *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2017. – Volume 124. – pp. 631–637.

77. Stephen J. Miller, Naresh Shah, Gerald P. Huffman. Conversion of Waste Plastic to Lubricating Base Oil // *Energy Fuels*. – 2005. – 19 (4). – pp. 1580–1586.

78. Diphare M.J. A Review of Waste Lubricating Grease Management/ M.J. Diphare, J. Pilusa, E. Muzenda, M. Mollagee. // *2nd International Conference on Environment, Agriculture and Food Sciences (ICEAFS'2013)*, Kuala Lumpur (Malaysia). – 2013. – pp. 131–134.

79. Новичихин Д.Н. Смазочная композиция на основе низкомолекулярного полиэтилена / Д.Н. Новичихин, В.С. Войтик // *Химия и технология топлив и масел*. – 1998. – № 6. – С. 24 – 26.

80. Martin-Alfonso J.E. Rheological modification of lubricating grease with recycled polymers from different plastic waste / J.E. Martin-Alfonso, C. Valencia, M.C. Sanchez etc. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2009. – № 48. – pp.4136–4144.

81. Ravi Dixena, Eltepu Sayanna, Rajendra Badoni. Recycled and Virgin HDPEs as Bleed Inhibitors and Their Rheological Influences on Lubricating Greases Thickened with PP and mPP //Lubricants. – 2014. – №2. – pp. 237–248.

82. Офіціальний сайт Reuters News Agency. [Електроний ресурс]. Режим доступу: <https://www.reuters.com/article/us-india-pollution-plastic/india-shelves-plan-on-countrywide-ban-on-single-use-plastic-products-idUSKBN1WG43W>

83. Офіціальний сайт European Parliament News. [Електроний ресурс]. Режим доступу: <https://www.europarl.europa.eu/news/en/press-room/20190321IPR32111/parliament-seals-ban-on-throwaway-plastics-by-2021>

84. Офіціальний веб-портал Верховної Ради України. [Електроний ресурс]. Режим доступу:http://w1.c1.rada.gov.ua/pls/zweb2/webproc4_1

85. Григоров А.Б. Відпрацьовані автомобільні шини, як наповнювач до пластичних мастил / А.Б. Григоров // Матеріали міжнар.наук.-техн. конф.Технологія-2019:XXII., 26-27 квіт. 2019 р., м. Сєверодонецьк. Ч. I / [укл. : ТарасовВ.Ю.]. – Сєверодонецьк : [Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля], 2019. – С. 18.

86. Хлібишин Ю. Проблеми утилізації відпрацьованих автомобільних шин / Юрій Хлібишин, Ірина Почапська // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : збірник тез доповідей, V Науково–технічна конференція, Львів, 9–12 червня 2009 року / Національний університет "Львівська політехніка", Інститут хімії та хімічних технологій, Кафедра хімічної переробки нафти та газу. – Львів : Видавництво Національного університету “Львівська політехніка”, 2009. – С. 146–147.

87. Валуєв Д.В. Перспективы переработки автомобильных покрышек / Д.В. Валуев, О.Р. Ананьева //Вестник науки Сибири. – 2011. – № 1 (1). – С. 699–704.

88. Переработка шин и их элементов / [И.А. Афиногенов, Н.В. Бышов, С.Н. Борычев и др.] // [Электронный ресурс] Научный журнал КубГАУ. – 2016. – №124(10). – С. 1-24. Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2016/10/pdf/19.pdf>.

89. Тарасова Т.Ф. Установка для переработки отработанных автомобильных шин механическим скоростным способом /Т.Ф. Тарасова, Д.И. Чапалда // Вестник ОГУ. – 2007. – №2. – С. 115–122.

90. Вещев А.А., Проворов А.В. Утилизация изношенных покрышек пневматических шин / А.А. Вещев, А.В. Проворов // Каучук и резина : науч.-техн. журн. – 2009. – № 4. – С. 37–40.

91. Пат. 45503 України, МКИ C10G9/00, 9/36, F28D7/10 Спосіб отримання нижчих олефінів, реактор для піролізу вуглеводнів і апарат для загартування газів піролізу / Бушуєв В.А.; Заявитель и патентообладатель «КУЛБРУК ЛІМІТЕД», GB. - Оpubлiковано 15.04.2002. – Бюл. №4.

92. Пат. 10442 України, МКИ B29B17/00. Спосіб переробки відпрацьованої гуми, зокрема автомобільних шин / Прилуцький Е.В., Прилуцький О.В.; Заявитель и патентообладатель Прилуцький Е.В. - Оpubлiковано 15.01.2003. - Бюл.№1.

93. Вольфсон С.И. Методы утилизации шин и резинотехнических изделий / С.И. Вольфсон, Е.А. Фафурина, А.В. Фафурин // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 1. – С. 74–79.

94. Демьянова В.С. Перспективы рециклинга автомобильных шин / В.С. Демьянова, А.Д. Гусев // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. – 2011. – № 4. – С. 74–79.

95. Никитин Н.И. Пиролизная утилизация автопокрышек / Н.И. Никитин, И.Н. Никитин // Кокс и химия. – 2008. – № 8. – С. 3–7.

96. Регулирование деятельности по обращению с отходами – опыт Европейского Союза // В.Е. Пинаев, Д.А. Чернышев // [Электронный ресурс] Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ». – 2014. – Выпуск 4(23). – С. 1–12.

97. Лисовский В.А. Переработка утилизированных шин – энергоэффективное мероприятие // Проблемы сбора, переработка и утилизация отходов: Сб. научн. статей. – Одесса: ОЦНТЭИ, 2001. – С.150–154.

98. Пат. 2214449 РФ, МПК8 C10M143, C10M145/40. Пластичная смазка / Муталлим-Заде Н.Ф., Волков П.В., Егоров И.Ф. и др.; Заявитель и патентообладатель Муталлим-Заде Н.Ф. – Опубликовано 10.20.2003. - Бюл. №8.

99. Ільченко В.М. Комплексна переробка та утилізація відходів як основа сталого економічного розвитку району / В.М. Ільченко, В.С. Махітько // Вісник ЖДТУ. – 2015. – № 2 (72). – С.134–137.

100. Сапожникова. Г.П. Конец мусорной цивилизации: пути решения проблемы отходов / Г.П. Сапожникова, С.Л. Новицкий, Л. Ахметов. Москва: Оксфам, 2010. – 108с.

101. Ширинкина Е.С. Переработка скопа, образующегося в технологическом процессе картонно-бумажного производства / Е.С. Ширинкина, У.М. Айтжанова // European science. – 2016. – № 2(12). – С. 13–16.

102. Дулькин Д. А. Утилизация осадков и макулатуры, не используемой в бумажном производстве // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2006. – № 9. – С. 50–55.

103. Хотунцев Ю.Л. Человек, технологи, окружающая среда: Учебное пособие для преподавателей и студентов / Ю.Л. Хотунцев. – 2 изд. перер. и доп. – М.: Прометей, 2019. – 354с.

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Даний розділ присвячений опису об'єктів дослідження і лабораторним методам оцінки їх властивостей у відповідності до вимог нормативно-технічної документації. Наведено характеристику властивостей використаних сировинних компонентів, перелік стандартизованих та авторських методів визначення властивостей сировини і отриманих з неї ПМ, а також технологію приготування у лабораторних умовах зразків ПМ різного функціонального призначення.

2.1. Матеріали ДС.

Усі лабораторні зразки ПМ, отримані та дослідженні у рамках виконання даної дисертаційної роботи, виготовлені на базі ВЗО мінерального та напівсинтетичного походження різних груп за функціональним призначенням:

Група I – моторні оливи (класів в'язкості SAE15W-40, SAE10W-40);

Група II – трансмісійні оливи (марки ТАД-15и, ТАД-17и);

Група III – гідравлічні оливи (марки HLP-46);

Група IV – індустріальні оливи (марки I-40A, I-50A).

Проби ВЗО (20 зразків для кожної групи олив) були відібрані безпосередньо з вузлів, у котрих вони експлуатувалися, при проведенні технічного обслуговування у відповідності до керівництва з експлуатації. Таким чином, як вихідні матеріали для отримання ПМ використовувалась вторинна сировина, для якої є притаманним широкі коливання за складом та властивостями. З метою нівелювання зазначених коливань для подальших досліджень використовували усереднені проби ДС, отриманні змішуванням проб, відібраних з різних агрегатів, але у межах однієї групи. Об'єднана проба складалась із сукупності точкових проб, відібраних у відповідному

порядку, ретельно перемішаних та об'єднаних у вказаному співвідношенні, для якої характерні середні значення характеристик групи матеріалів [1, 2].

Далі, без попередньої підготовки, для кожної групи ДС у лабораторних умовах для об'єднаних проб були встановлені значення основних показників якості, обрані як характеристики сировини для виробництва ПМ (див. табл. 2.1).

Таблиця 2.1.

Значення показників якості для груп ДС

№ п/п	Найменування показника	Група			
		I	II	III	IV
1	Кінематична в'язкість при 100 °С, мм ² /с	13,58	26,20	6,80	7,95
2	Вміст смолисто-асфальтенових речовин, % мас.	2,2	1,1	0,7	0,5
3	Корозійний вплив на метал, бали - мідь - сталь	2	1	відсутній	
		відсутній			
4	Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	231	219	229	209
5	Температура спалаху у зачиненому тиглі, °С	217	214	212	193
6	Температура займання, °С	245	241	241	222
7	Температура самозаймання, °С	364	359	355	340
8	Наявність ВКЩ	відсутні			
9	Клас небезпеки	IV, мало небезпечні речовини			

З огляду на отримані дані відзначимо, що корозійний вплив на метали в деяких групах ДС відсутній або змінюється в межах від слабкого (1 бал) до помірного (2 бали), а самі оливи не потребують додаткової антикорозійної обробки. У зв'язку з тим, що досліджувані проби олив, були відібрані під час проведення технічного обслуговування (ТО) безпосередньо з вузла (агрегату) де вони експлуатувалися то вміст води і механічних домішок практично у всіх групах теж коливається в досить вузькому діапазоні значень і, згідно з

результатами наших досліджень (див. табл. 2.2), може бути зниженим до необхідного рівня лише за рахунок відстоювання олив при нагріванні.

Таблиця 2.2.

Результати відстоювання досліджуваних олив

Група олив	Умови відстоювання		Вміст до/після	
	температура, °C	тривалість, хв.	води	механічних домішок
I	110	180	0,18/0,02	0,12/0,010
II	110	180	0,10/0,01	1,50/0,91
III	90	120	0,05/0,02	0,10/0,008
IV	90	90	0,02/0,01	0,07/0,005

Виняток з розглянутих груп становлять трансмісійні оливи з вмістом механічних домішок понад 1 % (мас.), що цілком пояснюється умовами їх експлуатації. Для подібних олив знизити рівень механічних домішок до необхідного, можна лише за рахунок використання високотехнологічного обладнання. Наприклад, центрифугування (див. табл. 2.3), або (з урахуванням природи механічних домішок) із застосуванням магнітної очистки.

Таблиця 2.3.

Результати підготовки трансмісійних олив з використанням центрифуги ОПн-8

Група олив	Умови центрифугування		Вміст до/після
	швидкість обертання ротору, об/хв	тривалість, хв.	механічних домішок
II	5000	90	0,91/0,007

У даній роботі у якості ДС ПМ, також використовувалась фракція, яка була отримана термодеструктивною переробкою НШ, що накопичувався у технологічному обладнанні підприємства «Укрнафта», м. Кременчук. Спочатку НШ, в умовах підприємства був розділений у деканторі на механічні домішки; воду та вуглеводневу частину. Далі вуглеводнева частина, яка складалася з 99,2 % – вуглеводнів, 0,5 % – води та 0,3 % – механічних домішок, у лабораторних умовах проходила термодеструктивну

переробку. Після цієї переробки була отримана фракція з температурою кипіння вище 360 °С, яка використовувалась у якості ДС ПМ.

2.2. Матеріали ДФ.

У якості ДФ в даній роботі використовувалися відпрацьовані полімерні вироби з ПНТ, ПВД, ПП та ПС. Залежно від методу виготовлення ці матеріали містять макромолекули з різним ступенем розгалуженості і з різною густиною [3-7]:

1) Поліетилен низької густини (LDPE) або високого тиску (ПВД) з відносно сильно розгалуженими макромолекулами і низькою густиною (0,916-0,935 г/см³). Процес його виготовлення протікає при дуже високому тиску від 100 до 300 МПа і температурі 100-300 °С.

2) Поліетилен високої густини (HDPE) або низького тиску (ПНТ) з лінійними макромолекулами і відносно високою густиною (0,960 г/см³). Його отримують полімеризацією зі спеціальними каталізаторними системами. ПНТ, на відміну від ПВД, має вищі значення крихкості та температури розм'якшення.

Поліпропілен (ПП) – синтетичний полімер з густиною (при температурі 20 °С) 920–930 кг/м³. Його отримують в промисловості шляхом полімеризації пропілену при тиску 1,0 МПа і температурі до 80 °С в присутності каталізаторів Циглера-Натта або металоценових каталізаторів. Залежно від способу полімеризації структура поліпропілену може бути декількох типів: ізотактична, синдіотактична, атактична і стеріоблочна. Різниця між зазначеними структурами молекулярного ланцюга обумовлена неоднаковим положенням метильної групи у третинного атома вуглецю. Ізотактичний і синдіотактичний полімери мають регулярно побудовані ланцюга, розташовані вздовж гвинтової осі (спіралі). Структуру називають ізотактичною, якщо усі метильні групи знаходяться по одну сторону від уявної площини головного ланцюга. Структура з розташуванням метильних груп по різні боки

головного ланцюга називається сіндіотактичною, а структура зі стерически нерегулярною послідовністю метильних груп - атактичною. Стереоізомери розрізняються між собою за властивостями. Атактичний поліпропілен є каучукоподібний продукт з високою плинністю, у полімерів з стереоблочною структурою проявляється певна міцність, ізотактичний поліпропілен – це в'язкий продукт з високим модулем пружності [4].

Поліпропілен, що випускається у промисловості – це суміш різноманітних структур, співвідношення яких залежить від умов проведення процесу: гомополімери (ізотактичний поліпропілен), блок-сополімер з етиленом (сополімер), а також статистичний сополімер (random copolymer), металоценовий поліпропілен (mPP), зшитий поліпропілен (PP-X, PP-XMOD) [4, 5].

Найбільш цінним є полімер із низьким вмістом домішок з атактичною або стереоблочною структурою. У залежності від молекулярної маси і вмісту ізотактичної частини, властивості поліпропілену змінюються в широкому інтервалі. Найбільший практичний інтерес при виробництві ПМ, викликає поліпропілен із молекулярною масою 80000-200000 і вмістом ізотактичної частини 80-95%. Це пов'язано, на сам перед, з його високою в'язкістю та пружністю, що позитивно впливають на експлуатаційні властивості кінцевому продукту – двохкомпонентні ПМ. Також, позитивним моментом є і висока молекулярна маса, яка дозволяє здійснювати його термодеструктивну переробку. У результаті цієї переробки утворюються осколки полімерного ланцюга, які за своєю молекулярною масою та властивостями можна використовувати у якості однокомпонентних ПМ.

Полістирол (ПС) – полімер, що має регулярну ланцюгову будову, і густину на рівні 1,05 г/м³. Найбільш ефективним і майже безвідходним є спосіб виробництва полістиролу, при якому, полімеризація відбувається в середовищі бензолу по стадійно, починаючи з температури +80 °С з поступовим підйомом до + 220 °С, поки стирол не перетвориться в полістирол на 80-90 % [3, 4].

Властивості полімерів, які використовувались нами при отриманні ПМ, наведені у табл. 2.4.

Таблиця 2.4

Властивості полімерів [3]

Найменування показника	Тип полімеру			
	ПНТ	ПВТ	ПП	ПС
Клас небезпеки	4	4	4	3
Температура плавлення °С	129- 140	100- 110	160- 170	240
Волого поглинання при 20 °С , % мас.	-	-	0,03	0,4
Стійкість до кислот, лугів, розчинів солей	Стійкий			
Морозостійкість, °С	-60	-45	-30	-40
Температура деструкції, °С	290	350	300	>250
Температура спалаху, °С	306		280	220
Температура самозаймання, °С	417		350	440

В даній роботі у якості ДФ окрім вихідних речовин використовувалися наступні ВПВ, представлені різними пакувальними матеріалами [7-9]:

1) Пакувальні пакети, що відповідають ДСТУ 7275:2012. «Пакети з полімерних та комбінованих матеріалів. Загальні технічні умови», які вироблені з гранул ПНТ (ГОСТ 16338-85), і призначені для контакту з сипучими і сухими продуктами, та гранул ПВТ (ГОСТ 16337-77), призначені для упаковки харчових продуктів.

2) Посуд столовий полімерний одноразовий, виготовлений з поліпропілену за ТУ У 25.2-35732699-001:2010.

3) Разова тара для пакування харчових продуктів, що виготовлена з полістиролу у відповідності до ТУ 14338211.001-95.

У випадку коли використовувались ВПС вони підлягали попередній підготовці, яка включала: подрібнення, промивку та просушку.

2.3. Наповнювачі.

У якості наповнювача до ПМ, нами було розглянуто така первинна сировина, як сира гума та целюлоза.

Сира гума, що використовувалась у дослідженнях була представлена гумовою сумішшю на основі натурального каучуку марки 2959 НТА, яка виробляється за ТУ 38-005-1166-98 та використовується для отримання пружних гумових матеріалів.

Целюлоза, що використовувалась у дослідженнях, була представлена сульфатною набіленою целюлозою з хвойної деревини, яка призначена для виробництва різних видів паперу і картону та за своїми властивостями відповідає ГОСТ 11208-82.

Серед вторинної сировини, що є значно дешевшою у порівнянні з первинною, для використання у якості наповнювачів були обрані такі органічні матеріали, як ВВК та ВЦ.

ВВК складається з гумової оболонки, яка армована спеціальною тканиною та металевим кордом [11-13]. Основними елементами гумової оболонки шини є каучук, технічний вуглець, діоксид кремнію та сірка.

Каучук, що використовується у ВВК буває двох видів – натуральним та синтетичним, який знаходиться у гумовій оболонці у різних пропорціях в залежності від типу шини та є її основою.

Синтетичний каучук – продукт, що виробляється на нафтовій основі. В даний час використовується декілька десятків різних синтетичних каучуків, кожен з яких має свої характерні особливості, що впливають на конкретні характеристики шини. Останні покоління синтетичних каучуків дуже близькі за властивостями до природного.

Технічний вуглець (сажа) є одним з основних елементів гумової оболонки. Основне призначення сажі – створення надійних надмолекулярних з'єднань для надання гумовій оболонці міцності та зносостійкості [12, 13].

Діоксид кремнію є заміником технічного вуглецю. Але діоксид кремнію, на відміну від сажі, не здатний забезпечити високу міцність гумової оболонці. Однак він поліпшує зчеплення шини з мокрою поверхнею дороги та знижує тертя кочення.

Сірка – компонент, котрий приймає участь у вулканізації, яка є кінцевою стадією процесу виробництва, що здійснюється в пресах-вулканізаторах протягом 10-15 хв. при температурі 170 °С і тиску 2 МПа. У результаті пластична сира гумова суміш перетворюється у еластичну міцну гуму [12, 13].

ВЦ, яка використовувалася у роботі, була представлена відпрацьованим гофрокартоном. Він складається з целюлозної маси, яка містить 30 % полівінілацетатної емульсії, латексів, крохмальних (силікатних) клеїв [14-16].

В даній роботі крім сирової гуми і целюлози використовувалися:

1) ВВК, представлений відпрацьованими автомобільними шинами, які виготовляються відповідно до ДСТУ 4754-97.

2) ВЦ, представлена гофрованим картоном, який виготовляється відповідно до ГОСТ 13513.

2.4. Характеристика методів дослідження.

2.4.1. Стандартні методи оцінки властивостей сировинних компонентів і ПМ.

У процесі вивчення стану питання по темі дисертаційної роботи застосовувався такий метод дослідження, як аналіз, узагальнення та порівняння. При теоретичних дослідженнях використовувався:

- аналітичний метод, що базується на фундаментальних законах хімії, фізики, механохімії, матеріалознавства;

У відповідності до ДСТУ 4106-2002 «Оливи мастильні. Номенклатура показників» для визначення якості ВЗО використовувалися показники, що визначалися за наступними стандартизованими методами:

- метод визначення кінематичної в'язкості (ГОСТ 33 (ISO3104));
- метод визначення температури спалаху та займання у відкритому тиглі (ГОСТ 4333);
- метод визначення температури спалаху у зачиненому тиглі (ГОСТ 6356);
- метод визначення масової частки води (ГОСТ 2477);
- метод визначення масової частки механічних домішок (ГОСТ 6370);
- метод визначення водорозчинних кислот та лугів (ГОСТ 6307);
- метод визначення корозійного впливу на метали (ГОСТ 2917).
- метод розрахунку індексу в'язкості за кінематичною в'язкістю (ДСТУ ГОСТ 25371:2006);
- метод визначення класу небезпеки (ДСТУ-Н Б А 3.2-1:2007).

Властивості ПМ, визначалися за показниками перелік, яких наведено у ДСТУ 4310:2004 «Мастила. Номенклатура показників якості», за наступними методиками:

- метод визначення температури краплепадіння (ASTM D566, ГОСТ 6793);
- метод визначення пенетрації (ASTM D 1403-10(E), ГОСТ 5436);
- метод визначення ефективної динамічної в'язкості (ASTM D 1092);
- метод визначення колоїдної стабільності (ASTM D 1742, ГОСТ 7142);
- метод визначення випаровуваності (ASTM D972, ГОСТ 9566);
- метод визначення змащувальних властивостей (DIN 5151 350/4, ГОСТ 6037);
- метод визначення масової частки води (ASTM D 95, ГОСТ 2477);
- метод визначення водостійкості (DIN 51 807/1);
- метод визначення масової частки механічних домішок (ГОСТ 1036);

- метод визначення корозійної дії на метали (ASTM D4048, ГОСТ 9.080);
- метод визначення водорозчинних кислот та лугів (ГОСТ 6307);
- метод визначення кислотного числа (ASTM D664);
- метод визначення захисних властивостей (ГОСТ 9.509);
- метод визначення температури сповзання (ГОСТ 6037);
- метод визначення смолисто-асфальтенових речовин (ГОСТ 11851).

2.4.2. Нестандартизовані методи оцінки властивостей сировинних компонентів і ПМ.

Для визначення властивостей та хімічного складу ВЗО використовувалися деякі не стандартизовані методи дослідження, до яких можна віднести методи визначення температури самозаймання, та ІЧ спектроскопію.

Температура самозаймання. Температура самозаймання t_{cz} є однією з основних показників, що характеризують пожежо- та вибухонебезпечність відпрацьованого мастила при його використанні у якості сировини в виробництві пластичних мастил. Визначення цього показника, здійснювалося за допомогою лабораторної установки, схема якої наведена на рис. 2.1.

Визначення t_{cz} базується на імітації умов, за яких певний обсяг відпрацьованої оливи може самозайматися при атмосферному тиску при поступовому нагріванні до високих температур в технологічному обладнанні. Для цього випробувана проба відпрацьованої оливи об'ємом 50 см^3 вміщується в скляний стакан, який розміщується в електропечі. Після цього включається нагрів зі швидкістю $4 \text{ }^\circ\text{C/хв.}$, а за $20 \text{ }^\circ\text{C}$ до передбачуваної темпері t_{cz} , швидкість нагріву знижується до $1 \text{ }^\circ\text{C/хв.}$ Після чого за допомогою термопари фіксується температура, при котрій відбувається самозаймання випробуваної проби оливи.

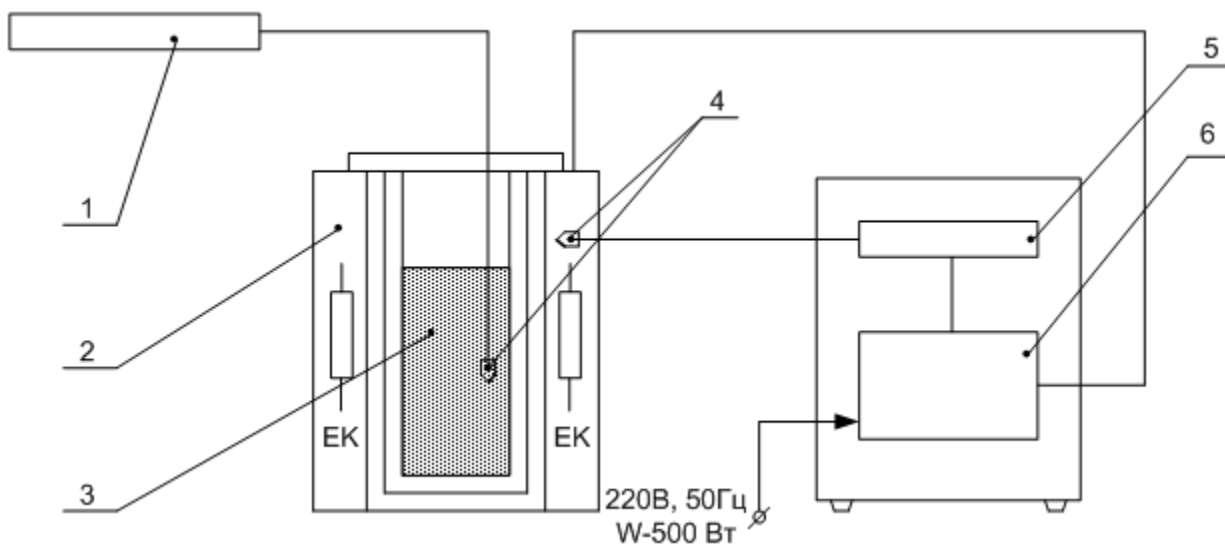


Рис. 2.1. Схема установки по визначенню величини $t_{сз}$:

1 – прилад контролю температури проби оливи; 2 – електродічка; 3 – проба оливи; 4 – термопара ТХА; 5 – регулятор струму; 6 – прилад контролю температури в печі.

Метод ІЧ-спектроскопії. Для визначення якісного складу ВЗО та наявності у них окремих атомарних угруповань застосовувався метод ІЧ-спектроскопії, що є одним з найбільш потужних сучасних методів аналізу, який дозволяє ідентифікувати органічні сполуки [17-29].

Вимірювання інтенсивності смуг в спектрах дозволяє проводити кількісний аналіз, вивчати хімічні рівноваги і кінетику хімічних реакцій, контролювати хід технологічних процесів. Лабораторне дослідження ВЗО здійснювалося на ІЧ-спектрометрі Nicolet 380, виробництва Thermo Scientific (див. рис. 2.2).

Спектрометр Nicolet-380 відноситься до лінійки надійних і простих у використанні приладів невеликого розміру. До переваг цього пристрою, які сприяли його широкому розповсюдженню у лабораторній практиці, можна віднести велике кюветне відділення і широкий вибір пристосувань для підготовки проб [31].



Рис. 2.2. Зовнішній вигляд Фур'є-ІЧ спектрометра Nicolet 380
Thermo Electron Corporation, США [30]

Прилад призначений для ІЧ-спектроскопічного дослідження твердих, рідких і газоподібних проб. Спектрометр дозволяє проводити аналіз складу і контроль якості рідких олив та пластичних мастил, паливних сумішей та цілої низки матеріалів.

Основні технічні характеристики [31]:

- спектральний діапазон – $7800\text{--}375\text{ см}^{-1}$;
- точність за хвильовим числом – $0,01\text{ см}^{-1}$;
- швидкість сканування – $0,158\text{--}6,330\text{ см/с}$;
- стабільне джерело інфрачервоного випромінювання ETS EverGlo і оптична система Pinned-in-place;
- універсальне програмне забезпечення OMNIC, що дозволяє проводити збір та обробку даних, а також ідентифікацію з'єднань по вбудованим бібліотекам ІЧ-спектрів, загальним обсягом понад 150 000 спектрів.

До нестандартизованих показників, які визначалися для характеристики властивостей отриманих ПМ, належать методи мікроскопія, метод визначення адгезійних та антикорозійних властивостей.

Мікроскопія. Дослідження структури ПМ і ступеню дисперсності ДФ можливо за допомогою застосування методу мікроскопії [32- 34].

Розрізняють мікроскопічне дослідження у світлі, що проходить, та відбитому світлі [35-37].

Метод світлого поля у світлі, що проходить, застосовується при дослідженні прозорих проб з включеними в них абсорбуючими (поглинаючими світло) частинками і деталями. Метод може бути корисний і при не абсорбуючих об'єктах, якщо вони розсіюють освітлюючий пучок настільки сильно, що частина пучка не потрапляє в об'єктив. Цим методом визначався ступень дисперсності та розподілу часточок загущувача у об'ємі ПМ.

Метод світлого поля у відбитому світлі застосовується для спостереження непрозорих об'єктів, де структура проби є видимою через відмінність відбиваючої здатності її елементів. При цьому на світлому полі, котре спостерігається, виділяються неоднорідності, що розсіюють падаюче на них світло. Цим методом досліджувалась структура ПМ.

Мікроскопічні дослідження ПМ у даній роботі, здійснювалися з використанням металографічного мікроскопу «Neophot – 32», зовнішній вигляд якого, представлено на рис. 2.3.



Рис. 2.3. Зовнішній вигляд металографічного мікроскопу
«Neophot – 32» [38]

Технічні характеристики мікроскопа Neophot 32 [39]:

- Збільшення мікроскопа, крат: від 10 до 2000.
- Діапазон обертання столика, град.: від 0 до 360.
- Площа спостережуваної проекції зразка: 5×10^4 мкм².
- Джерела світла: ксенонова лампа ХВО 101.

При дослідженні проби мастила у світлі, що проходить, проба ПМ, нанесена між предметним та покриваючим склом, розташовується на предметному столику і фіксується. У випадку дослідження у відбитому світлі зверху проби розташовується дзеркало.

Вибір збільшення здійснюється за допомогою підбору відповідної комбінації об'єктиву та окуляру. Зйомка досліджуваних зразків проводилась за допомогою спеціальної насадки та цифрової камери.

Метод визначення адгезійних властивостей. Враховуючи властивості ДС і дисперсної системи в цілому. в умовах поверхонь, що труться, неможливо позбутися впливу температури на властивості, зокрема адгезійні, ПМ. Окрім цього, на адгезійні властивості ПМ, що нанесено на металеву поверхню, впливають величина шорсткості поверхні, зусилля з яким здійснюється нанесення ПМ та товщина шару нанесення.

Зважаючи на це, нами було розроблено дослідницький метод, котрий дозволяє врахувати вплив різних факторів, наведених вище, при визначенні адгезійних властивостей ПМ. Цей метод базується на визначенні кутової швидкості обертання ротору лабораторної центрифуги (ω , об/хв) при якій спостерігається сповзання проб ПМ, нанесеного на спеціально підготовлені (промиті розчинником та висушені) металеві пластини, які виготовлені зі сталі марки ШХ9 [40, 41].

Слід зазначити, що чим вище величина шорсткості поверхні, тим вище адгезійні властивості [42], але з урахуванням певних стандартів оброблення робочих поверхонь величина шорсткості буде коливатися завжди у вузькому діапазоні. І, як показали дослідження, проведені у роботі [43], цей фактор чинить незначний вплив.

Від товщини шару ПМ залежить режим тертя. Умови надійної експлуатації вузла агрегату передбачає утворення гідродинамічного режиму тертя, який спостерігається, коли товщина шару ПМ на поверхні тертя вище значення шорсткості цієї поверхні. Але слід пам'ятати, що чим більша товщина шару ПМ на поверхні, тем більші її маса та значення сил, які зумовлюють її зривання з поверхні при обертанні.

Для забезпечення постійності вимірювання (постійні зусилля при нанесені ПМ на поверхню та товщина шару ПМ), у запропонованому нами методі для нанесення ПМ на металеву поверхню використовуються спеціальні пуансони сталої товщини (див. рис. 2.4).

Для отримання адекватних результатів, розташування поверхні з нанесеним на неї ПМ у відцентровому полі, при визначенні адгезійних властивостей повинно повністю відповідати розташуванню ПМ у підшипнику. Так, при розташуванні металевої поверхні перпендикулярно осі обертання на ПМ діє центробіжна та центростремка сили, при розташуванні поверхні паралельно осі обертання діє радіальна та осева сили. Ці сили діють по-різному, тому при визначенні адгезійних властивостей ПМ важливо враховувати розташування випробуваного зразка до осі обертання.

Перед початком випробування пластини з пробою ПМ зважували та фіксували початкове значення маси. Потому пластини розташовували у гніздах лабораторної центрифуги, яка має функцію підігріву, таким чином, щоб поверхня пластини з нанесеною пробою ПМ певної товщини була розташована паралельно осі обертання центрифуги (див. рис. 2.5). Далі задавалась швидкість обертання ротору центрифуги та температура. Після цього, витримували пластини з пробою ПМ при цій швидкості протягом 5 хвилин. Після проведення випробування центрифугу зупиняли, зважували пластини з пробою ПМ та розраховували залишкову масу мастила на пластині (A , % мас.) за формулою наступного вигляду:

$$A = \frac{m_0 - m_1}{m_n} \times 100\%. \quad (2.1)$$

де m_0 – маса металевої пластини з пробєю ПМ до випробування, г;
 m_1 – маса металевої пластини з пробєю ПМ після випробування, г;
 m_n – маса навіски, г.

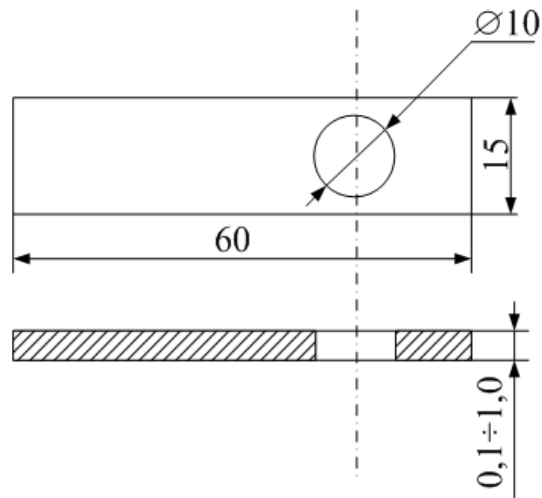


Рис. 2.4. Пуансон для нанесення проб ПМ на металеві пластини

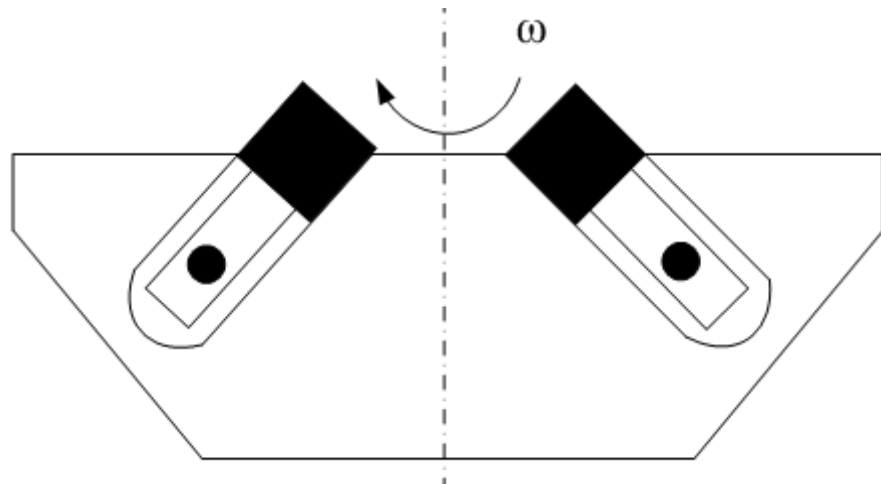


Рис. 2.5. Розташування у центрифугі, металевих пластин з нанесеними на них пробями ПМ

Для визначення адгезійних властивостей ПМ та їх композицій, а також для визначення взаємозв'язку між адгезійними властивостями і товщиною шару нанесення та температурою дослідження, здійснювали випробування у діапазоні швидкостей обертання ротору центрифуги від 1000 до 8000 об/хв.

Адгезійні властивості досліджуваних ПМ, визначалися за величиною критичної швидкості ($\omega_{кр}$, об/хв.) при якій $A=50$ %. Таке значення було прийнято у відповідності до багаторічного практичного досвіду застосування ПМ при експлуатації підшипників ковзання. Так, рекомендовані обсяги набивання ПМ для радіально-опорних кулькових підшипників для шпинделів високошвидкісних механічних верстатів, дорівнює 15 ± 2 % внутрішнього простору а для двигунів 20-30 % внутрішнього простору [44].

Після цього, необхідно побудувати графік залежності $A=f(\omega)$ та визначити величину ω при якій $A = 50$ %. Це значення є межею між раціональним (штатним) та екстремальним режимом експлуатації вузла де застосовується ПМ.

Таким чином, можна визначити граничну величину ω перевищення якої є не припустимим в умовах реальної експлуатації, тому що виникає загроза стрімкого зниження кількості ПМ у вузлі, що у кінцевому етапі може призвести до змащувального голодування і виходу вузла зі строю.

Метод визначення захисних властивостей. Дослідження захисних властивостей ПМ відбувалося в умовах виникнення електрохімічного руйнування металевої поверхні, що представляє собою розчинення металу в розчині середовища у вигляді гідратованих іонів (анодний процес) і перехід іонів середовища з розчину на поверхню металу з наступним відновленням (катодний процес). При цьому, захисні властивості ПМ, які виражалися у захисту металевих поверхонь робочих електродів від електрохімічної корозії, визначалися по швидкості катодного процесу, по певним поляризаційним залежностям, які характеризують залежність значення потенціалу досліджуваного електрода від щільності струму [45-49].

У даній роботі отримання поляризаційних залежностей відбувалося у лабораторних умовах з використанням потенціостату Р-45Х (див. рис. 2.6), який входив до загальної вимірювальної схеми, котру наведено на рис. 2.7.

Потенціостат Р-45Х має наступні характеристики [51]:

- Напруга, В – 15;
- Сила струму, А – 3;
- Кількість діапазонів струму – 9;
- Кількість діапазонів потенціалу – 4;



Рис. 2.6. Зовнішній вигляд потенціостату Р-45Х [50]

- Швидкість розгортки до, В/с – 50 (10 000 імпульсно);
- Швидкість реєстрації, точок/с – 1000 (2 мкс імпульсно);
- Діапазон вимірюваного імпедансу – 5 МОм - 50 МОм;
- Інтервал частот – 1 МГц – 0,1 МГц;
- Амплітуда сигналу – 0,5 мВ - 800 Мв;
- Можливість установки модуля імпедансу (FRA).

Згідно схеми (див. рис. 2.7), у електрохімічному гнізді розміщали досліджуваний електрод (ДЕ) – металеву пластину з нанесеним на неї шаром досліджуваного мастила, хлор-срібний (насичений) електрод порівняння (ЕП) і платиновий допоміжний електрод. Вимірювання потенціалу пластини з нанесеним на неї мастилом здійснювалося за допомогою мілівольтметра (mV), відносно до ЕП. Зміну струму в запропонованій схемі відстежували за допомогою міліамперметра (mA).

Для охарактеризування захисних властивостей ПМ використовувалися робочі електроди з вуглецевої сталі марки Ст3 ($S_{\text{ел.}} = 0,14 \text{ см}^2$), вмонтовані у епоксидну смолу ЕД-5 з затверджувачем поліетиленполіамін (див. рис. 2.8) з нанесенням на них шаром (товщина шару 0,1 мм) досліджуваних ПМ.

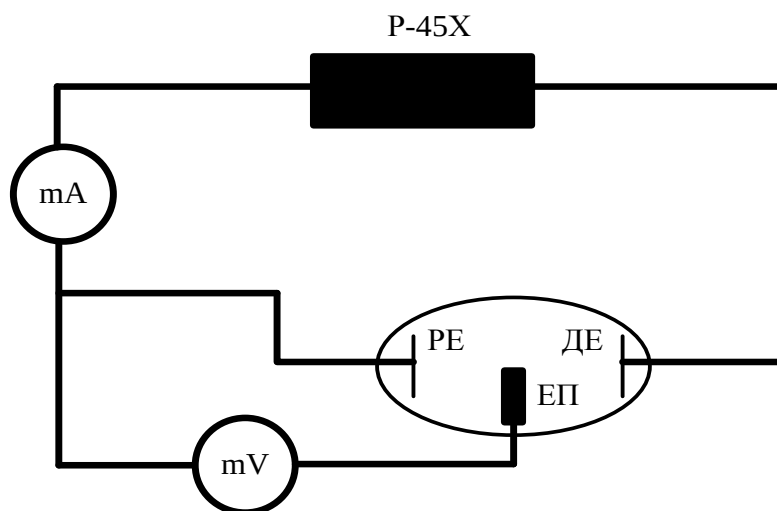


Рис. 2.7. Схема лабораторної установки, що застосовувалася для потенціометричних вимірювань.

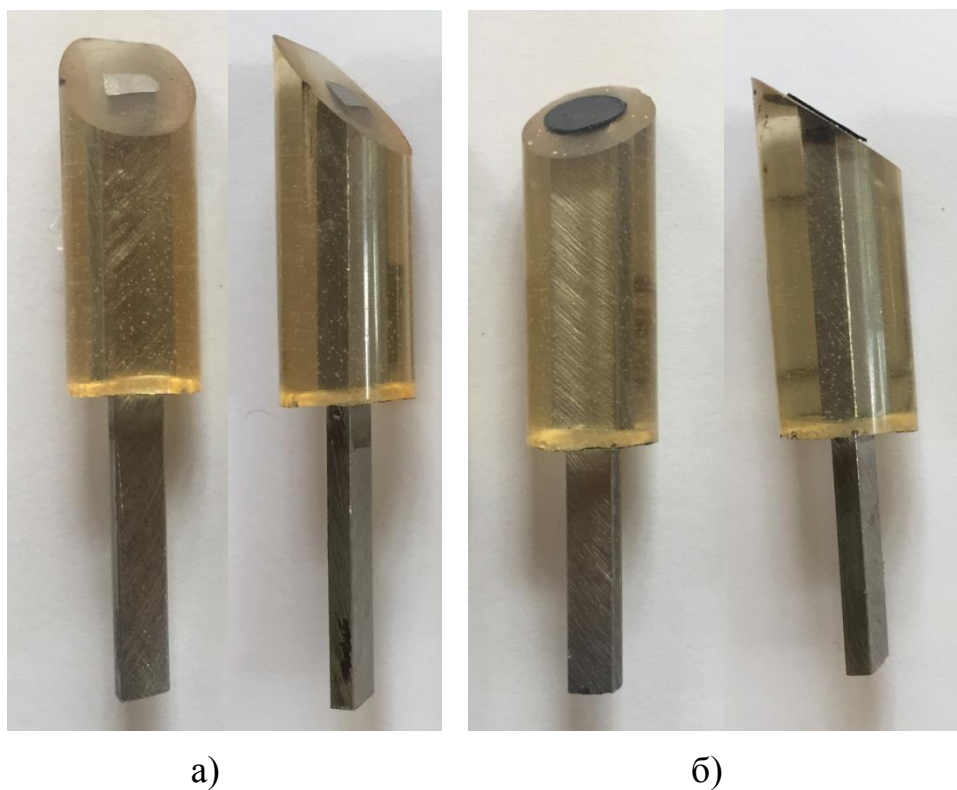


Рис. 2.8. Зовнішній вигляд робочих електродів: а) чистий робочий електрод; б) робочий електрод з нанесеним ПМ

Безпосередньо перед випробуваннями електроди шліфували до шорсткості із середнім арифметичним відхиленням профілю (Ra) від 0,63 до 1,25 мкм по ГОСТ 2789, потім промивали дистильованою водою і висушували фільтрувальним папером.

2.5. Методи статистичної обробки експериментальних даних.

В даній роботі, для отримання показників, які об'єктивно відображають результати здійснених в експерименті вимірювань, використовуються первинні методи статистичної обробки експериментальних даних [52- 57].

Так, з урахуванням того, що в рамках кожної групи ДС ВЗО експлуатувалися в однакових умовах в агрегатах з близьким технічним станом та мають однакові строки експлуатації до заміни, а ПМ, отримані на їх базі при однакових технологічних параметрах на одному і тому самому технологічному обладнанні, то очевидно, що значення величин визначених властивостей коливаються у досить вузькому діапазоні. Тому для спрощення процедури обробки отриманих експериментальних даних, для паралельних експериментів, можна скористатися вибірковою середньою величиною, яка розраховується за формулою наступного вигляду [58]

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2.2)$$

де x_i – значення i -го показника;

n – число показників у виборці.

Причому, для забезпеченням точності результатів вимірювань та достовірності результатів контролю і випробувань, кількість паралельних вимірювань повинна бути не менш ніж п'ять вимірювань. Для визначення середнього значення, мінімальне та максимальне значення у виборці, вважаються «промахами» та відкидаються [52-54].

Для характеристики відтворюваності експерименту використовувалось відносне стандартне відхилення.

$$S_r(x) = \frac{S(x)}{\bar{x}} \quad (2.3)$$

де

$$S(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2.4)$$

Вторинні методи статистичної обробки застосовувалися при проведенні кореляційного (дослідження напрямку і тісноти зв'язку між кількісними змінними) та регресійного (дослідження форми залежності між кількісними змінними) аналізу отриманих даних [52, 53, 58].

Кореляційний аналіз базувався на визначенні індексу кореляції (R) [59]:

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2}} \quad (2.5)$$

де y_i – змінні;

$\hat{y}_i$ – значення змінних, розрахованих за рівнянням регресії;

$\bar{y}$ – середнє значення змінних.

В основу регресійного аналізу було покладено побудову рівнянь регресії, які характеризувалися найвищим ступенем відповідності до вихідних даних. Остання визначалася за значенням коефіцієнта достовірності апроксимації R^2 .

Рівняння регресії, котрі використовувалися при описанні експериментальних даних, мали лінійний ($y = a + bx$), параболічний ($y = a + bx + cx^2$) та степеневий ($y = a \times x^b$) характер.

Для кореляційного та регресійного аналізу експериментальних даних використовувалися наступні ліцензійні програми: пакет STATISTICA 10.0. [60] та Excel – електронна таблиця, створена корпорацією Microsoft [60, 61].

2.6. Методика отримання ПМ з вторинної сировини у лабораторних умовах.

2.6.1. Отримання двокомпонентних ПМ.

Проби ПМ, які піддавалися лабораторному дослідженню, були отримані шляхом диспергування у ДС полімерної ДФ за схемою, наведеною на рис. 2.9. Досліджувана ДС складалася з об'єднаних усереднених зразків ВЗО, отриманих змішуванням у рівних об'ємах 20-ти одиничних проб, відібраних з різних агрегатів, у межах одної групи.

Для отримання ДС ПМ (*стадія 1*), з ВЗО видалялися механічні домішки і вода або ВЗО та НШ піддавалися термічному крекінгу у реакторі періодичної дії (див. рис. 2.10) з подальшим фракціонуванням на лабораторній установці у відповідності до ASTM D 86. Крім того, для підготовки ВЗО використовувалася вакуумна дистиляція, у відповідності до ASTM D 86.

Термічний крекінг проводився при атмосферному тиску до кінцевої температури 450 °С з подальшим розділенням продуктів крекінгу по фракціям. Далі для дослідження, використовувалася фракція, що мала температуру початку кипіння > 360 °С.

Підготовка дисперсійного середовища за рахунок вакуумної дистиляції здійснювалася при залишковому тиску 1,33-1,99 кПа до температури, при якій відганяється близько 95,0 % вихідної сировини.

Після такої отримання, ДС зливалася у лабораторний реактор, у стакан 3 (див. рис. 2.11), куди також після проведених технологічних операцій

(*стадія 2*) – відпарення і очистка від домішок та механічного подрібнення до розміру часток 2×2 мм – подавалась отримана полімерна ДФ.

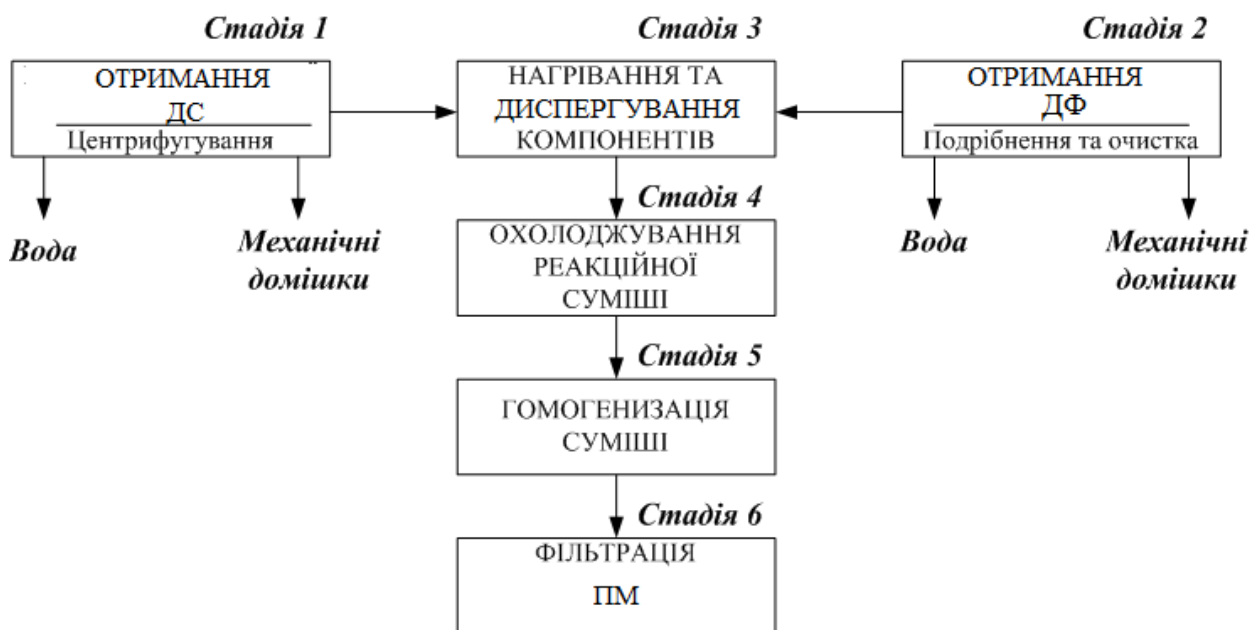


Рис. 2.9. Методика отримання проб ПМ у лабораторних умовах

На *стадії 3* (див. рис. 2.11) відбувалося диспергація ДФ та її рівномірний розподіл у ДС за допомогою механічного пристрою (чотирилопатевої мішалки пропелерного типу, швидкість обертання до 1000 об/хв.) при нагріванні суміші до температури 130-180 °С за допомогою електричної пічки (2). Контроль нагрівання суміші здійснювався за допомогою термopари (5).

Використаний у даній роботі лопатевий пропелерний пристрій є придатним як для перемішування суміші в ламінарному режимі, так і для інтенсивної турбулізації режиму перемішування. Даний тип пристроїв має гвинтоподібно вигнуті лопаті – кут нахилу по довжині від 45 ° у місті кріплення до валу і до 20 ° на кінці лопаті (див. рис. 2.12). Зазвичай діаметр лопатей пристрою становить не більше 0,5 діаметра поперечного перетину робочої зони апарату, в якому вона використовується, а ширину і кут нахилу лопатей визначають експериментально [62, 63].

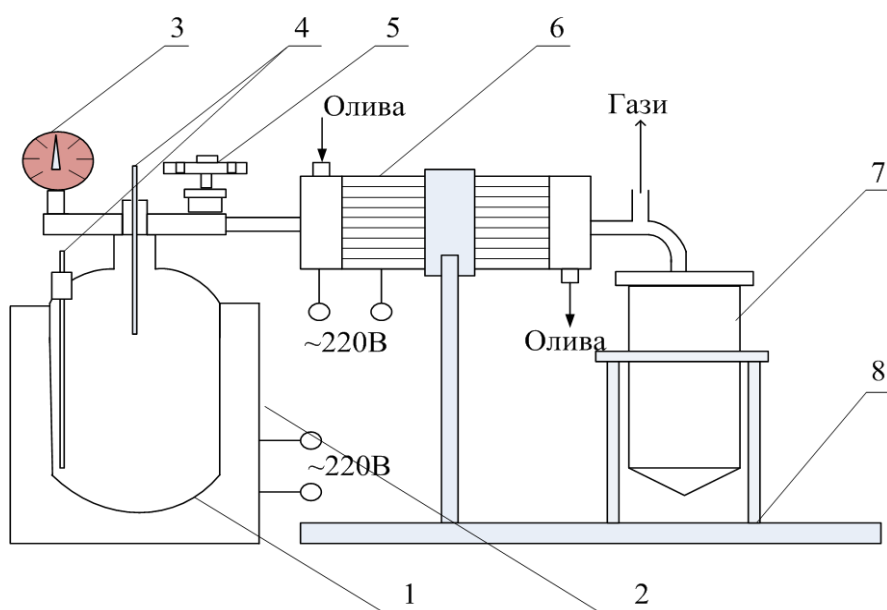


Рис. 2.10. Схема лабораторного реактору термічного крекінгу сировини: 1 – реактор; 2 – електрична пічка; 3 – манометр; 4 – термopари; 5 – вентиль для регулювання тиску; 6 – конденсатор-охолоджувач; 7 – приймач; 8 – підставка

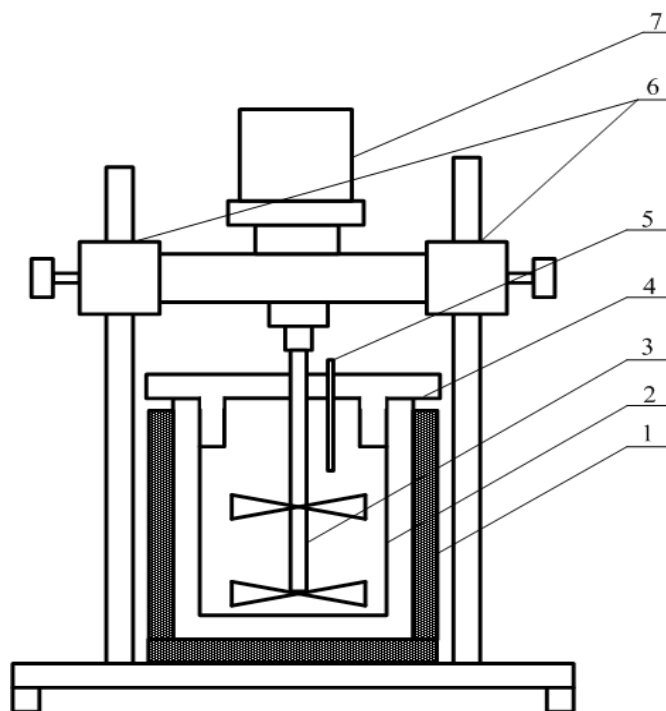


Рис. 2.11. Схема лабораторного реактору для отримання ПМ: 1 – електрична пічка; 2 – стакан; 3 – механічний пристрій для перемішування; 4 – кришка стакана; 5 – термopара; 6 – стійки; 7 – електричний двигун

Також, у роботі, для диспергації ДФ використовувався ультразвуковий диспергатор УЗД-22/44 (див. рис. 2.13) при частоті оброблення 44 кГц. Номінальна вихідна електрична потужність генератора в робочому діапазоні частот на активному навантаженні становила 150 Вт [64]. Температурний діапазон обробки визначався відповідно до природи і властивостей полімерної ДФ.

Після диспергування ДФ та її усереднення у ДС впродовж 60 хв. переходили до *стадії 4*, на котрій суміш поступово охолоджувалась до робочої температури. На цій стадії починала формуватися структура ПМ.

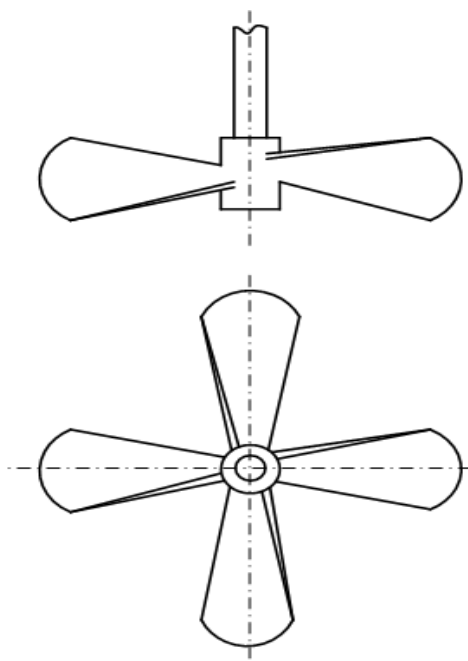


Рис. 2.12. Конструкція механічного пристрою для диспергування ДФ.

На стадії диспергування ДФ у ДС в суміш при отриманні ущільнюючих ПМ додавалися наповнювачі. У випадку використання первинної (вихідної) сировини – сировини гуми та целюлози, їх попередня підготовка зводилася до подрібнення до розміру не більше ніж 100 мкм. При використанні вторинної сировини (ВВК та ВЦ), попередня підготовка була більш складним процесом та складалася з послідовних стадій, наведених на рис. 2.14.



Рис. 2.13. Зовнішній вигляд ультразвукового диспергатора УЗД-22/44 [65].

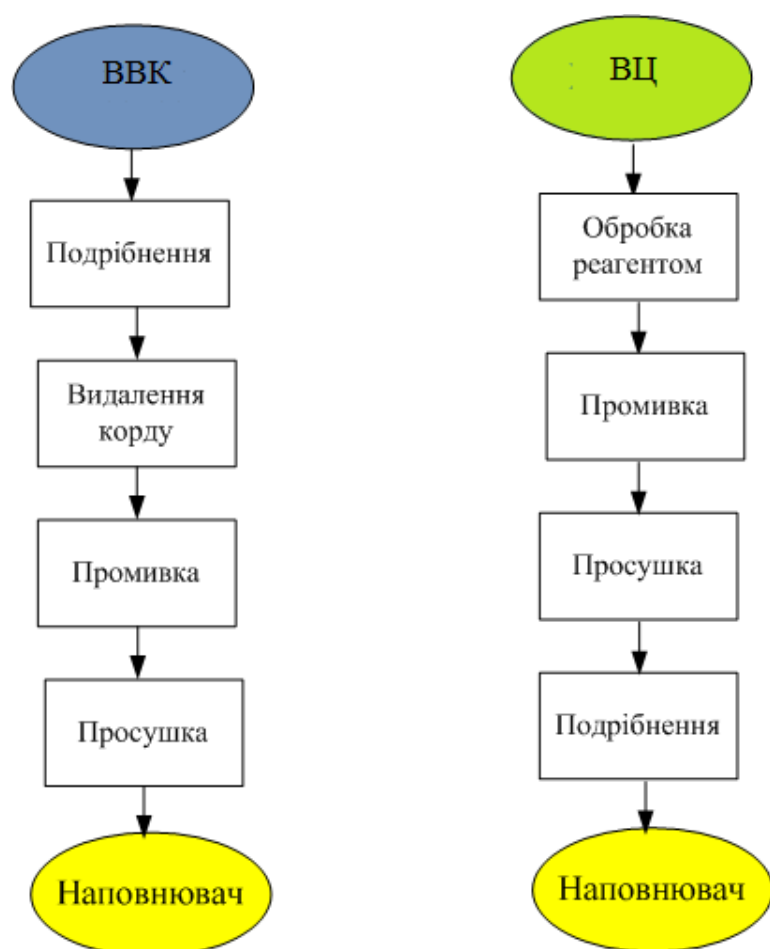


Рис. 2.14. Схема отримання наповнювача для ПМ:

а) ВВК; б) ВЦ

ВВК були підвергнуті кріоскопічному подрібненню до розміру часточок на рівні 100 мкм з подальшим відділенням від металевого кордуну, за допомогою магнітної очистки.

З метою видалення забруднюючих домішок ВЦ перемішувалась з 10 % розчином NaOH протягом 30 хв. з подальшим видаленням розчину, промивкою водою, сушкою при 100-110 °C та подрібненням до розміру 10-20 мкм. Промивку водою можна не здійснювати, але у цьому випадку NaOH буде знаходитися у суміші з целюлозою та буде виступати у ПМ додатковою протикорозійною присадкою, яка знешкоджує кислотні компоненти та утворює захисну плівку на поверхні металевих обладнань виготовлених зі сталі різних марок. Але таке ПМ не можна використовувати з обладнанням, яке виготовлено з алюмінію та його сплавів у зв'язку з виникненням лужної корозії.

Стадія 5 – гомогенізація суміші для отримання ПМ однорідної структури. На даній стадії здійснюється продавлювання ПМ під тиском крізь отвір діаметром 0,20 мм головки лабораторного пристрою для гомогенізації (див. рис. 2.15).

Лабораторний пристрій для гомогенізації складається з лабораторного гідравлічного пресу MP24A (див. рис. 2.15, а) та гомогенізуючої головки (див. рис. 2.15, б).

Технічні характеристики пресу MP24A [66]:

- Максимальний тиск: 2400 кг/см².
- Хід гідравлічного циліндру: 1 дюйм (2,54 см).

Гомогенізація отриманих ПМ здійснювалася шляхом продавлювання проби мастила крізь отвори вставки головки гомогенізації під тиском, який створювався гідравлічним пресом MP24A. Для цього в головку гомогенізації загрузали пробу пластичного ПМ, закривали головку поршнем (3). Далі головку гомогенізації розташовували у гідравлічному пресі, де вона щільно фіксувалася між гідравлічним циліндром пресу (7) і регулюючим гвинтом (5) за допомогою маховика (4). Далі за допомогою важеля (8) у системі

здійснювався тиск, величина котрого залежить від важеля (8) та діаметру отворів вставки головки гомогенізації, та контролювалася манометром (9).

Стадія 6 – пропускання пластичного ПМ крізь фільтруючий елемент, є не обов’язковою, і необхідна у тих випадках, коли виникають порушення технологічного процесу на попередніх стадіях.

Після проведення, описаних вище стадій, отримане ПМ піддавали лабораторному дослідженню, згідно методик, що встановлені у нормативно-технічній документації (ГОСТ, ДСТУ, ISO, ASTM та інші).

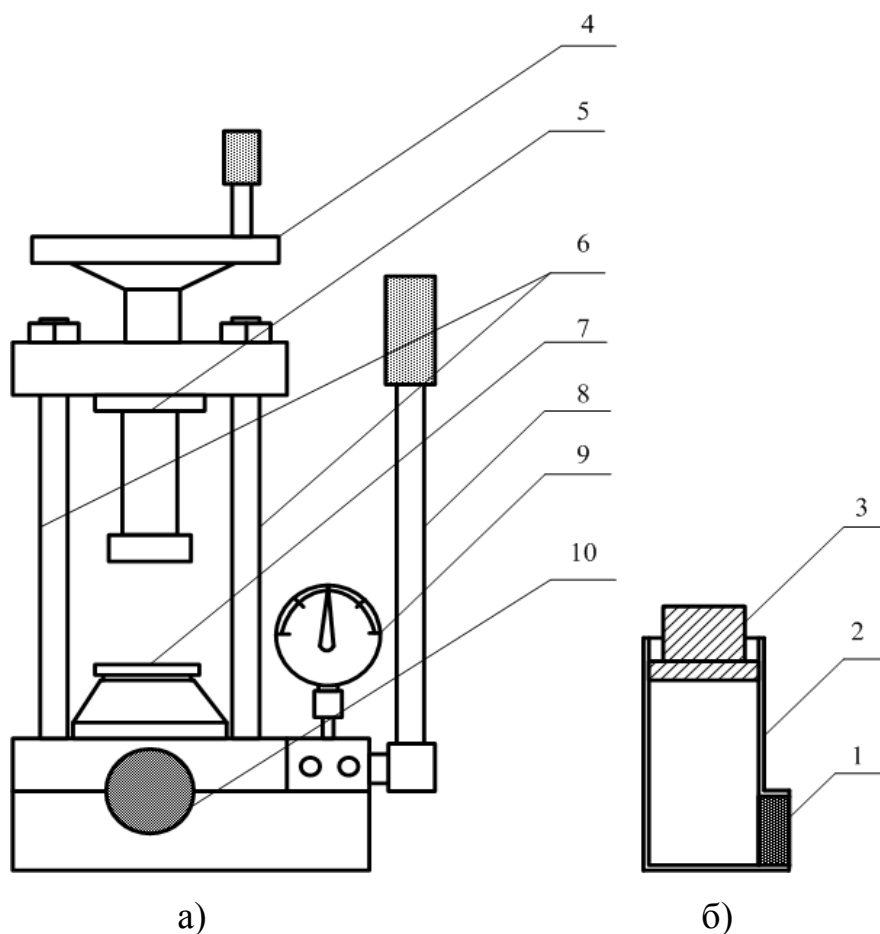


Рис. 2.15. Лабораторний пристрій (прес (а) та головка (б)) для гомогенізації ПМ: 1 – вставка; 2 – корпус головки; 3 – поршень головки; 4 – моховик; 5 – гвинт; 6 – стійки; 7 – гідравлічний циліндр; 8 – важіль; 9 – манометр; 10 – гвинт для керування

Також, для отримання двокомпонентних ПМ нами використовувався метод кип’ятіння ДФ у ДС. Після попередньої підготовки, що описана вище,

компоненти загрузалися у лабораторну установку, схема якої наведено на рис. 2.16. У цій установці здійснювалося кип'ятіння ДФ у ДС при температурі 240-270 °С в продовж 90-120 хв. з використанням лабораторного зворотного холодильника. Це, у свою чергу, дозволяло збереження певного співвідношення компонентів у реакційному об'ємі, за рахунок охолодження парів, які утворювалися у результаті кипіння ДС, їх конденсування і повернення у загальний реакційний об'єм.

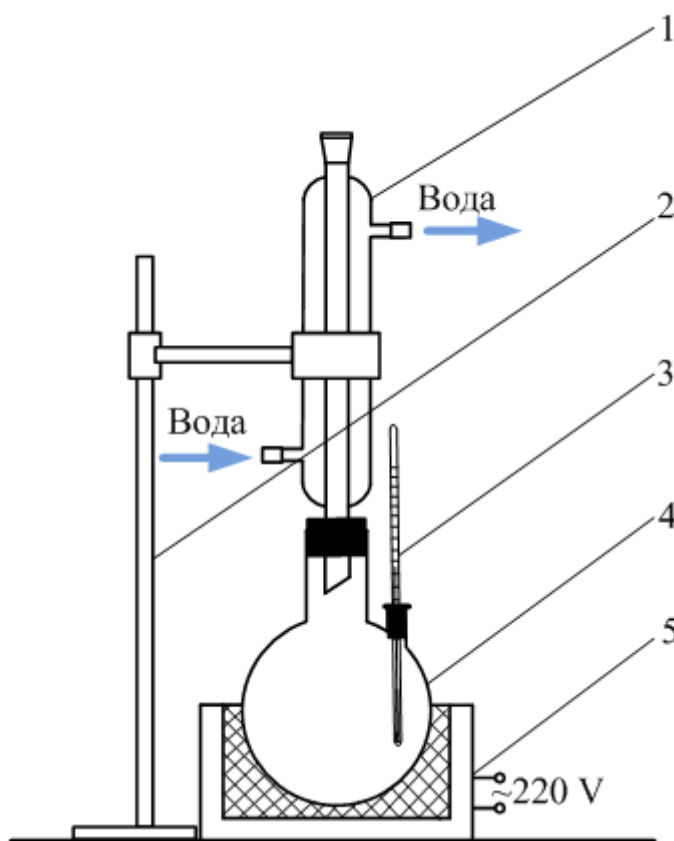


Рис. 2.16. Лабораторний пристрій для отримання двокомпонентних ПМ:

- 1 – зворотній холодильник; 2 – штатив; 3 – термометр;
4 – колба; 5 – колбонагрівач

2.6.2. Отримання однокомпонентних ПМ.

Однокомпонентні ПМ отримували шляхом термічної деструкції при тиску 0,1-0,12 МПа та кінцевої температури 300-380 °С, попередньо

підготовленої (відмитої та просушеної) полімерної сировини (ПНТ, ПВТ, ПП та ПС). Деструкція здійснювалася у реакторі періодичної дії, схема якого зображено на рис. 2.10. Отримані продукти деструкції фракціювалися на лабораторній установці у відповідності до ASTM D 86. При цьому, в залежності від типу полімеру, отримували фракції з температурами початку кипіння у межах 200-320 °С, які у подальшому підвергалися лабораторному дослідженню.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2.

1. Дослідження властивостей основних компонентів, які визначають складність процесів попередньої підготовки та виробництва пластичних мастил, та від яких залежить їх основні експлуатаційні властивості, що визначають сферу їх застосування, здійснювалося у відповідності до методик ГОСТ, ДСТУ та ASTM.

2. Для всебічного дослідження сировини та готового продукту використовувались нестандартизовані методики: визначення температури самозаймання, ІЧ – спектроскопія, мікроскопічне дослідження, визначення адгезійних властивостей та антикорозійних властивостей.

3. Зазначений комплекс методів оцінки властивостей вихідних та кінцевих матеріалів відповідає сучасному світовому рівню і забезпечує можливість дослідження та контролю хімічних та фізичних процесів формування властивостей пластичних мастил, а також для підтвердження чи спростування гіпотез щодо природи хімічних та фізичних процесів, що сприяють досягненню мети роботи.

4. Для отриманих експериментальних даних з метою виявлення їх взаємозв'язку та характеру математичних функцій, які адекватно їх описують, використовувалися первинні (розрахунок середньої величини) та вторинні (визначення середньоквадратичного відхилення, абсолютної та відносної похибки вимірювання, кореляційний та регресійний аналіз) методи статистичної обробки даних. Для цього, використовувалися такі програми, як пакет STATISTICA 6.0. та MS Excel.

5. Розроблено методику отримання пластичних мастил на базі відпрацьованих олив у лабораторних умовах, який охоплює стадію попередньої підготовки компонентів (видалення механічних домішок та води з дисперсійного середовища та промивку, просушку, подрібнення дисперсної фази і наповнювача), стадію диспергування дисперсної фази і рівномірного розподілу (диспергування здійснювалося за рахунок використання

механічного перемішуючого пристрою та ультразвукового диспергатора) загущувача і наповнювача у дисперсійному середовищі, стадію гомогенізації отриманого мастила, шляхом його екструзії крізь отвори (розміром отворів експериментальним шляхом визначено як 0,2 мм) спеціальної головки та стадії фільтрації, яка є необов'язковою.

6. Вперше запропоновано метод визначення адгезійних властивостей пластичних мастил за критичною швидкістю обертання ротору лабораторної центрифуги. Використання цього методу дозволяє отримати адекватні дані щодо адгезійних властивостей пластичних мастил будь-якого складу з урахуванням таких факторів як: температура мастила та товщина шару при його нанесенні на металеву поверхню.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 2.

1. Інструкції «про порядок приймання, транспортування, зберігання, відпуску та обліку нафти і нафтопродуктів на підприємствах і в організаціях України», затверджено 2 квітня 1998 року N 81/38/101/235/122.
2. ГОСТ 2517-2012 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб. – М.: Стандартиформ. – 2018. – 32с. Дата введения 2014-03-01. Дата актуализации 01.01.2019.
3. Дж.Л. Уайт, Д.Д. Чой. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / пер. с англ. яз. под. ред. Е.С. Цобкалло - СПб.: Профессия, 2006. – 256 с.
4. Гетьманчук Ю. П. Хімія та технологія полімерів : підручник / Ю.П. Гетьманчук, М. М. Братичак; Наук.-метод. центр вищ. освіти МОН України. - Л. : Бескид Біт, 2006. – 495 с.
5. Братичак М. М. Хімічна технологія синтезу високомолекулярних сполук : підручник / М. М. Братичак, Ю. П. Гетьманчук; Нац. ун-т "Львів. політехніка". – Л., 2009. – 411 с.
6. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров: [Учебник] / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев - М.: КолосС, 2007. – 367с.
7. Сирохман І.В. Товарознавство пакувальних матеріалів і тари: Підручник / І. В. Сирохман, В. М. Завгородня та ін. – К. : Центр навчальної літератури, 2005. – 614 с.
8. Глушкова Т.Г. Товари культурно-побутового призначення: [Підручник] / Т.Г. Глушкова. – К. : Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2004. – 550 с.
9. Коломієць Т.М. Товарознавство. Товари з пластичних мас та побутової хімії / Т.М. Коломієць. – К. : Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2009. – 62 с.
10. Бадагуев Б.Т. Эксплуатация транспортных средств (организация и безопасность движения) /Б. Т. Бадагуев. - Альфа-Пресс, 2012. – 240с.

11. Кравченко А.П. К анализу методов оценки надежности автомобильных шин при устойчивом движении легкового автомобиля / А.П. Кравченко, О.П. Сакно // Конструювання, виробництво та експлуатація сільськогосподарських машин : загальнодерж. міжвідомчий наук.-техн. зб., 2010. – Вип. 40. – Ч. I. –С. 240–243.
12. Тарновский В.Н. Автомобильные шины: устройство, работа, эксплуатация, ремонт / В.Н. Тарновский, В.А. Гудков, О.Б.Третьяков. – Москва: Транспорт, 1990. – 272с.
13. Бакфиш К. Новая книга о шинах / К.Бакфиш, Д.Хайнц. – М. : ООО «Издательство Астрель» : ООО «Издательство АСТ», 2003. – 303 с
14. Варепо Л.Г. Производство упаковки из бумаги, картона и гофрокартону : [Учебное пособие] / Л.Г. Варепо. – Изд-во ОмГТУ, 2002. – 200с.
15. Кирван, Марк Дж. Упаковка на основе бумаги и картона [Текст] / пер. с англ. В. Ашкинази. – СПб.: Профессия, 2008. – 488 с.
16. Муллина Э.Р. Влияние химической природы проклеивающих компонентов на гидрофильные и гидрофобные свойства целлюлозных материалов / Э.Р. Муллина, О.А. Мишурина, Л.В. Чупрова, О.В. Ершова // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6. – С. 250.
17. Беккер Ю. Мир химии: Спектроскопия / пер. с немец. Л.Н. Казанцевой. – М. : Техносфера, 2009. – 528 с.
18. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 557 с.
19. Преч Э. Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М. : Мир «БИНОМ лаборатория знаний», 2006. – 439 с.
20. Отто М. Современные методы аналитической химии / М. Отто – М.: Техносфера, 2003. – Т.1. – 416с.

21. Основы аналитической химии. Методы химического анализа : [Учебник для вузов] / Под ред. Ю.А. Золотов. – М.: Высшая школа, 2004. – 503с.
22. Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. - М.: Мир, АСТ, 2003. – 683 с.
23. Горбунов Г.Г. Новые применения фурье-спектрометров с многоэлементными приемниками / Г.Г. Горбунов, Д.Н. Еськов, Н.В. Рябова, А.Г. Серегин // Оптический журнал. – 2005. – Т. 72. – № 8. – С. 71–77.
24. Тонков М. В. Фурье-спектроскопия – максимум информации за минимум времени / М. В. Тонков // Соревновательный образовательный журнал. – 2001. – Т. 7. – № 1. – С. 83–88.
25. Оптика: инфракрасная фурье-спектрометрия : учебное пособие для вузов / А. И. Ефимова, В. Б. Зайцев, Н. Ю. Болдырев, П. К. Кашкаров. - 2-е изд., испр. и доп. - Москва : Издательство Юрайт, 2018. – 143 с.
26. Egorova L.V. An imaging dynamic shearing Fourier spectrometer / L.V. Egorova, A.S. Anufriev // J. of Optical Technology. – 2013. – Vol. 80. – № 11. – pp. 703–705.
27. Васильев Н.С. Восстановление и анализ спектров комбинационного рассеяния света, получаемых со статического Фурье-спектрометра / Н.С. Васильев, И.Б. Винтайкин, И.С. Голяк, И.В. Кочкиков, И.Л. Фуфурин // Компьютерная оптика. – 2017. – Т. 41. – № 5. – С. 626–635.
28. Морозов А.Н. Основы Фурье-спектрометриии / А.Н. Морозов, С.И. Светличный. 2-е изд. – М.: Наука, 2014. – 455 с.
29. Фурье-спектрометр видимого и ближнего ИК диапазона / А.А. Балашов, В.А. Вагин, И.С. Голяк, А.Н. Морозов, И.Н. Нестерук, А.И. Хорохорин // Радиостроение. – 2017. – № 6. – С. 27–38.
30. Офіціальний сайт abwrench.com, a division of the LabX Media Group.. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://mobile.labwrench.com/equipment/17183/thermo-scientific/nicolet-380>.

31. Thermo Electron Nicolet 380 User Manual. Thermo Electron Corporation. 5225 Verona Road, Madison, WI 53711, United States of America, 2005. – 135 p.

32. Жорник В.И. Пластичная смазка с наноразмерными компонентами для тяжело нагруженных узлов трения сельхозмашин / В.И. Жорник, А.И. Камко // Конструювання, виробництво та експлуатація сільськогосподарських машин. – 2009. – Вип.39. – С. 115–121.

33. Кларк Э.Р. Микроскопические методы исследования материалов / Э.Р. Кларк, К.Н. Эберхардт. – М.: Техносфера, 2007. – 375 с.

34. Власов А.А. Оптическая микроскопия / А.А. Власов, К.А. Елсуков, И.А. Косолапов. – Изд-о: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. – 154с.

35. Уфимцев П.Я. Теория дифракционных краевых волн в электродинамике. Введение в физическую теорию дифракции. / П.Я. Уфимцев. – Изд-во БИНОМ. «Лаборатория знаний», 2015. – 375с.

36. Петров В.М. Интерференция и дифракция для информационной фотоники : [Монография] / В.М.Петров, А.В.Шамрай. – Изд.-во « Лань», 2019. – 460с.

37. Локшин Г.Р. Дифракция. Пространственная фильтрация: учебное пособие по курсу Общая физика. / Г.Р. Лошкин. - Изд. 2-е, испр. и доп. -М. : МФТИ, 2016. – 156 с.

38. Офіціальний сайт NorFab. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://www.norfab.no/technologies/characterization/usn-mst-lab/optical-microscope-ii-neophot-32/>

39. Большой фотомикроскоп отраженного света NEOPHOT 32. Инструкция по эксплуатации. CARAL ZEISS JENA, 1988. – 76с.

40. Пат. №137396, Україна, МПК8 G01N 19/04. Спосіб визначення адгезійних властивостей пластичних мастил / Григоров А.Б.; Заявник та власник патенту Національний технічний університет «ХПІ». - Опубліковано 25.10.2019. – Бюл. № 20.

41. Григоров А.Б. Метод визначення адгезійних властивостей пластичних мастил /А.Б. Григоров // Сучасні технології переробки паливних копалин: тези доповідей III Міжнародної науково-технічної конференції, 16-17 квітня 2020 р. / укл. Мірошніченко Д.В. – Харків, ТОВ «Планета Прінт». – 84 с. – (С.48-49).

42. Jianchang Li. Experimental study of free surface grease flow subjected to centrifugal forces / J. X. Li, L. G. Westerberg, E. Höglund, P. Baart, P. M. Lugt // Proceedings of 16th Nordic Symposium on Tribology. – Nordtrib. – 2014. – pp. 1–6.

43. Барановская Л.П. Зависимость адгезии покрытия от шероховатости / Л.П. Барановская, Н.О. Берненко, Н.В. Захарова // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. – 2017. – Том 2. – С. 760–762.

44. Maintenance of bearings: / [reference]. NSK Ltd. Tokyo, Japan, 2009. – 88p.

45. Дамаскин Б.Б. Электрохимия /Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, Г.А.Цирлина. – 2е изд., испр. и перераб. — М.: Химия, КолосС, 2006. – 672 с.

46. Лукомский Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург Издательский Дом «Интеллект», 2008. – 424с.

47. Электрохимические методы анализа: метод. указания / В.Л. Анисимова, Л. М. Рагузина, Е. В. Сальникова – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2009. – 38 с.

48. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина.– М.: Химия, 2006. – 672 с.

49. Кошель Н.Д. Краткий словарь электрохимических терминов и понятий / Н.Д.Кошель.–Днепропетровск: ГВНЗ «УГХТУ», 2012. – 285 с.

50. Офіційний сайт “Electrochemical Instruments”. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://potentiostat.ru/>.

51. Потенциостат-гальваностат «Р-45Х». Руководство по эксплуатации. Чорноголовка, 2018. – 28с.

52. Шпаков П.С. Статистическая обработка экспериментальных данных : [Учебное пособие] / П.С. Шпаков, В.Н. Попов. – М. : Изд.-во Московского государственного горного университета, 2003. – 268 с.
53. Мельниченко О. П. Статистична обробка експериментальних даних : навчальний посібник / О. П. Мельниченко, І. Л. Якименко, Р. Л. Шевченко. – Біла Церква, 2006. – 34 с.
54. Гаркавий В.Г. Математична статистика / В.Г.Гаркавий, В.В. Ярова. – К: Професіонал, 2004. – 484 с.
55. Турчин В.М. Математична статистика / В.М. Турчин . – К: Академія, 1999. – 240 с.
56. Володарський Є.Т. Статистична обробка даних / Є.Т. Володарський, Л.О. Кошева: Навч. посібник. – К.: НАУ, 2008. – 308с.
57. Третьяк Л.Н. Обработка прямых измерений с многократными наблюдениями : [Учебное пособие] / Л.Н. Третьяк. – Оренбург: ИПК ОГУ, 2002. – 60 с.
58. Харченко М.А. Кореляційний аналіз: [Навчальний посібник для вузів] / М.А. Харченко. - Вороніж: ВДУ, 2008. – 31с.
59. Боровиков В.П. Популярное введение в современный анализ данных в системе STATISTICA / В.П. Боровиков. - М.: Горячая линия-Телеком, 2013. – 288 с.
60. Уокенбах Джон. Формулы в Microsoft Excel 2014: Руководство / Джон Уокенбах. – Изд-во: Диалектика, 2013. – 720с.
61. Уокенбах Джон. Excel 2013: Профессиональное программирование на VBA / Джон Уокенбах. – Изд-во: Диалектика, 2013. – 960с.
62. Патмаева Ю.В. Производство смазок: технологические решения / Ю.В. Патмаева, Ф.Р. Гариева // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 1. – С.333–335.
63. Карпушкин, С.В. Расчёты и выбор механических перемешивающих устройств вертикальных емкостных аппаратов : [Учебное пособие] /

С.В. Карпушкин, М.Н. Краснянский, А.Б. Борисенко. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2009. – 168 с.

64. Ультразвуковой диспергатор типа УЗД-22/44. Руководство по эксплуатации. ООО "НПП "Академприбор", г. Сумы, 2014. – 6с.

65. Официальный сайт ООО “АМТОРГ”. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://amtorg.com.ru/dispergator-uzd-22-44>.

66. Лабораторный гидравлический пресс МР24А. Руководство по эксплуатации. Акрос Интернэшнл Австралия, 2016. – 17с.

РОЗДІЛ 3. НАУКОВО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРИНЦИПИ СПРЯМОВАНОГО ФОРМУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПМ

3.1. Необхідність впровадження у технологічний процес виробництва ПМ принципів спрямованого формування властивостей.

Завдяки своїм властивостям ПМ здатні забезпечувати надійну експлуатацію та довговічність вузла або механізму за рахунок змащування поверхонь тертя, відводу тепла, захисту від корозії та герметизації вузла тощо. Все це, як правило відбувається у досить жорстких умовах (в умовах вертикальних поверхонь, присутності високих навантажень та швидкостей обертання деталей, агресивного впливу навколишнього середовища).

Специфічні властивості ПМ відносять їх до одних з найдорожчих нафтопродуктів та розглядаються, як критерій, що визначає сферу їх застосування, собівартість та конкурентоспроможність не тільки на українському але і на світовому ринку нафтопродуктів.

Зважаючи на це, питання щодо спрямованого формування властивостей ПМ набуває досить важливого значення та може бути реалізовано на усіх стадіях їх виробництва: стадії попередньої підготовки матеріалів та їх технологічній переробці, а також, за необхідністю, на стадії компаундування готового продукту з присадками.

Так, на першій стадії виробництва ПМ з вторинної сировини, підхід спрямованого формування властивостей може бути реалізовано за рахунок введення певних критеріїв та алгоритму визначення матеріалів. Це дозволить планувати (визначати складність) технологічний процес виробництва та використовувати у якості сировини, тільки ті матеріали, які мають певний позитивний потенціал властивостей, що надалі буде використаний при формуванні властивостей готового продукту – ПМ.

На другій стадії – власне технологічній переробці матеріалів за рахунок варіювання технологічними параметрами (глибина очищення матеріалів,

ступень дисперсності загущувача, температура та час здійснення операцій) виробництва будуть формуватися необхідні властивості ПМ.

Третя, заключна стадія виробництва ПМ, яка проводиться у тих випадках, коли, в силу ряду певних причин, отриманий продукт не відповідає вимогам нормативно-технічної документації передбачає формування властивостей за рахунок вводу до ПМ додаткової кількості присадок.

Таким чином, принципи спрямованого формування властивостей ПМ необхідно розглядати як невід’ємну частину процесу їх виробництва, яка дозволить отримати кінцевий продукт з заданим рівнем властивостей.

3.2. Використання критеріїв визначення матеріалів для виробництва ПМ.

В даний час спостерігається розширення застосування ПМ і одночасно підвищуються вимоги до них, що пов’язано з розширенням температурних меж застосування, навантажень тощо. Мастила зробились повноправними конструкційними елементами вузлів тертя, що багато в чому визначають ресурс їх працездатності, а також втрати енергії при їх функціонуванні.

Отже, питання, пов’язані з підбором основних компонентів, їх попередньої підготовки або обробки, а також з варіюванням їх співвідношення, є ключовими в формуванні структури ПМ від якої будуть залежати його експлуатаційні властивості, а отже і умови застосування. Особливо важливого значення це питання набуває на стадії визначення основних компонентів при розробці рецептур для виробництва ПМ заданого рівня якості, оскільки дозволяє значно знизити виробничі затрати, пов’язані з виробництвом і застосуванням присадок.

Так, можна запропонувати умовну технологічну класифікацію ПМ за основними компонентами, з яких вона отримана, а саме по базовій оліві і згущувачу [1]:

I група ПМ – класичні ПМ, в яких ДС представлено дистилатними нафтовими або синтетичними оливами а ДФ – металеві мила, тверді вуглеводні, неорганічні речовини;

II група ПМ – комбіновані ПМ, в яких ДС та ДФ можуть бути частково замінені на промислові вторинні продукти, побочні продукти та речовини, що знайшли застосування в інших галузях промисловості;

III група ПМ – *матеріали*, отримані шляхом рециклінгу вторинної сировини різного походження [2]. Доля рециклінгових змащувальних матеріалів у загальному світовому обсязі виробництва та споживання змащувальних матеріалів є досить незначною, але наразі вже склалися певні умови, за яких цей напрямок є пріоритетним у наукових дослідженнях багатьох країн світу [3-5].

Для впровадження принципів спрямованого формування властивостей у технологічний процес виробництва ПМ, в першу чергу, необхідно сформулювати основні критерії підбору сировини – основних компонентів. Доцільно при формулюванні критеріїв використовувати що показники якості, котрі регламентується у [6], то й показники техніко-економічної ефективності виробництва.

Тоді, зважаючи на викладене вище, слід виділити наступні основні критерії визначення сировини (див. рис. 3.1) для використання у якості ДС та ДФ при виробництві ПМ.

Усі наведені критерії можна розподілити на певні групи, в межах котрих вони пов'язані між собою та визначаються числовими значеннями прийнятих показників. На нашу думку, найбільш важливими критеріями, котрими необхідно керуватися у першу чергу при підборі компонентів для виробництва ПМ, наряду з критеріями безпеки та економічної доцільності, є технологічні критерії з визначальним урахуванням якості кінцевого продукту. Цей перелік може бути доповнений показниками, що оцінюють вплив сировини та технологічних процесів її переробки на навколишнє середовище, тобто екологічними критеріями. Звичайно, такий поділ є доволі

умовним, тому що групи критеріїв знаходяться у тісній обопільній залежності.

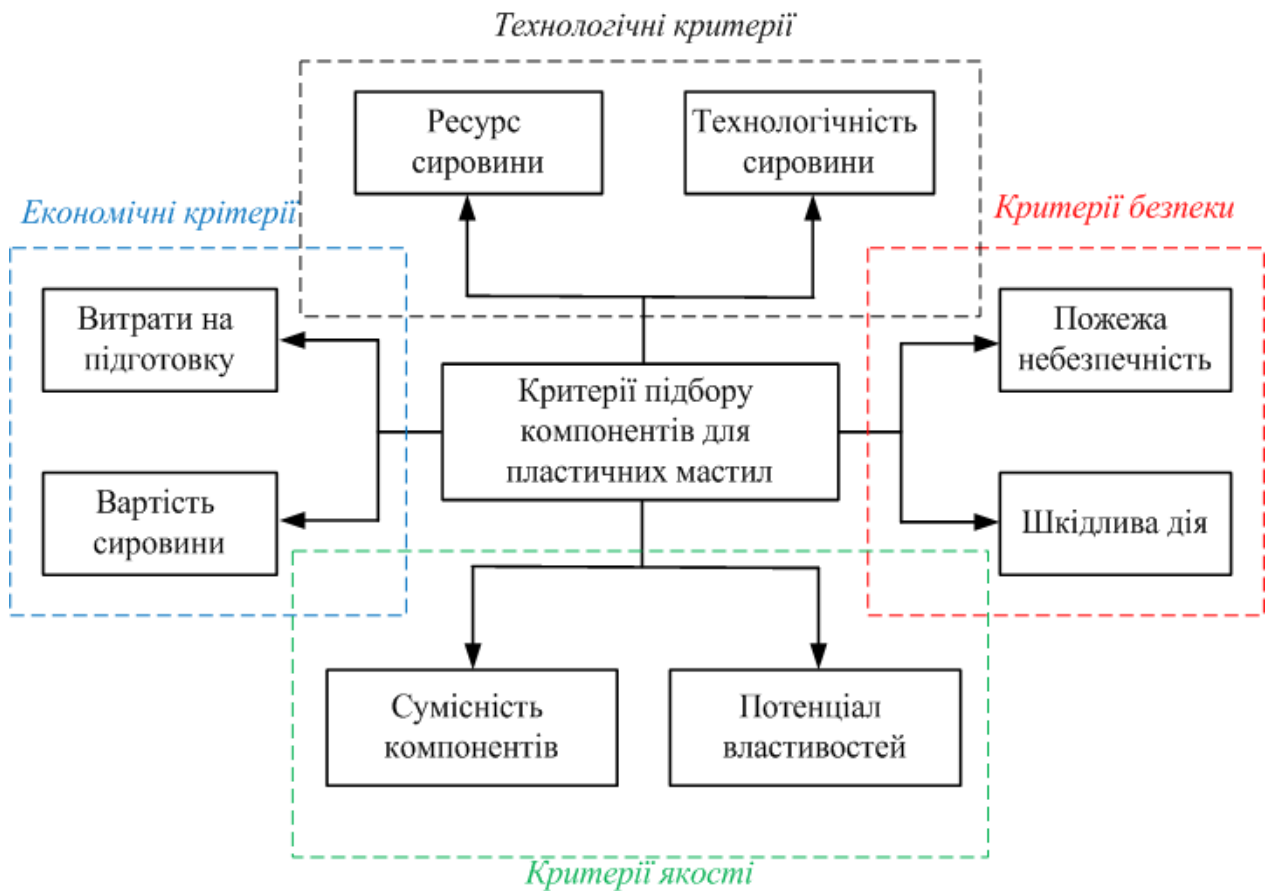


Рис. 3.1. Критерії підбору основних компонентів для виробництва ПМ

Детальний аналіз усіх критеріїв або їх співвідношення буде визначати доцільність використання того або іншого компонента для виробництва ПМ.

3.3. Склад та властивості вторинної сировини для виробництва ПМ.

В залежності від свого функціонального призначення, змащувальні оливи поділяються на моторні, трансмісійні, індустриальні, гідравлічні, трансформаторні, турбінні, компресорні, поливи для приладів, тощо.

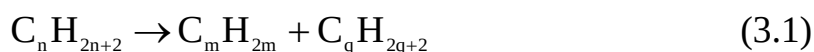
У процесі експлуатації змащувальні оливи піддаються забрудненню, термічній та механічній деструкції, а також в їх хімічному складі спостерігаються істотні зміни, пов'язані з окисненням вуглеводнів. Сукупність цих процесів у технічній літературі має термін «старіння оливи».

Інтенсифікації процесу окиснення вуглеводнів, що відбувається внаслідок контакту з киснем повітря, сприяють підвищена температура та каталітична дія металу [7-11] – саме ті чинники, дії котрих мастило піддається у працюючому механізмові. Окиснення вуглеводнів оливи в залежності від умов її застосування протікає у об'ємі, тонкій плівці на поверхні металу або у туманоподібному стані [12].

Тривала експлуатація змащувальних олив, в умовах підвищених температур (300-500 °C) поступово призводить до суттєвих змін їх вихідних властивостей, що зумовлює втрату їх якісних споживчих властивостей [13-16]. Це можна пояснити тим, що вуглеводні усіх типів і різні гетероциклічні сполуки, які є основою будь-якої оливи, піддаються різним хімічним перетворенням внаслідок термічної деструкції.

Основними процесами при термічній деструкції є дегідрогенізація вуглеводнів та розпад їх вуглецевих ланцюгів. Продуктами деструкції є складні суміші насичених, ненасичених і циклічних (у тому числі і ароматичних) вуглеводнів. При цьому, чим вище температура та час її дії, тим глибших перетворень зазнають вихідні вуглеводні і у меншій мірі склад продуктів деструктивних реакцій залежатиме від хімічної природи вихідних речовин. Так, наприклад, алкани, починаючи з пентану, при підвищених температурах схильні до реакцій розпаду по зв'язку C-C з утворенням алкена і нового алкана.

У загальному вигляді, схема подібного розпаду має наступний вид

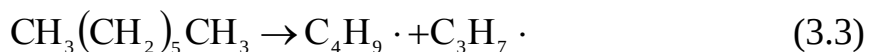


Алкан, що утворився, має меншу молекулярну масу і також розпадається на алкен і алкан, при цьому, останній також може дегідруватися за схемою:

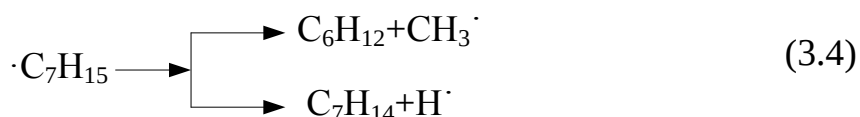


Молекулярні ділянки розпаду С-С зв'язку, а отже, переважне утворення тих або інших продуктів реакції (зокрема – їх молекулярна маса) залежать від температури та тиску. Що вище температура і нижче тиск, то ділянка розпаду вуглецевого ланцюга усе більше зміщується до його кінця, внаслідок чого значно підвищується вихід газоподібних продуктів. Для вуглеводнів з числом вуглецевих атомів більшим, ніж чотири, при умовах, наближених до нормальних, розпад спостерігається по центру вуглецевого ланцюга.

Оскільки енергія руйнування (термічної деструкції) зв'язку С-С менше, ніж зв'язку С-Н, то первинний розпад під впливом підвищеної температури протікає по зв'язку С-С. При цьому, термічна деструкція, особливо у діапазоні температур 300-500 °С частіше за все, протікає за радикальним механізмом. У результаті гемолітичного розпаду цього зв'язку утворюються радикали різної молекулярної маси та будови. Наприклад, розпад молекули гептану протікає за схемою:



Високомолекулярні радикали, що не відрізняються стабільністю, у свою чергу миттєво розпадаються з утворенням стійкого вуглеводню ряду алканів і нового радикалу, при цьому може утворюватися і водневий атом, наприклад:



Концентрація вільних радикалів у реакційної суміші підвищується, зіткнувшись з молекулами вихідної сировини, вони продовжують ланцюгову реакцію утворення нових радикалів (у тому числі спостерігається зростання ланцюга):



У результаті зіткнення вільних радикалів з молекулами сировини завжди виникає відрив водню від насиченого вуглеводню. При цьому відрив водню найлегше відбувається від третинних, потім вторинних і, під кінець, первинних атомів вуглецю, що пояснюється різною енергією зв'язку $\equiv\text{CH}$, $=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ [17]. Це призводить до виникнення радикалів різної будови та стабільності.

При досягненні рівноваги, імовірність зіткнення вільних радикалів один з одним та з воднем (реакції обриву ланцюга з утворенням стабільних низькомолекулярних алканів і молекул водню) не менша, ніж імовірність їх зіткнення з молекулами вихідної сировини.



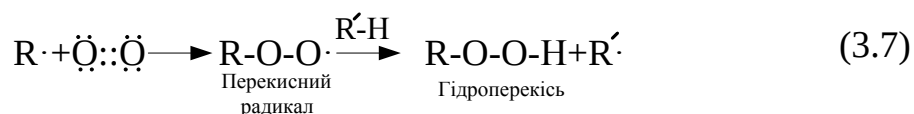
Також можуть протікати реакції утворення різних стабільних циклічних структур.

Подібно до алканів, аналогічні перетворенням піддаються вуглеводні інших класів, наприклад, циклоалкани (нафтеніві вуглеводні), а також, структури, що мають жирно-ароматичний вуглецевий скелет.

Паралельно з термічною деструкцією під час експлуатації змащувальних олив протікає і окиснювальна деструкція вуглеводнів. Вільні

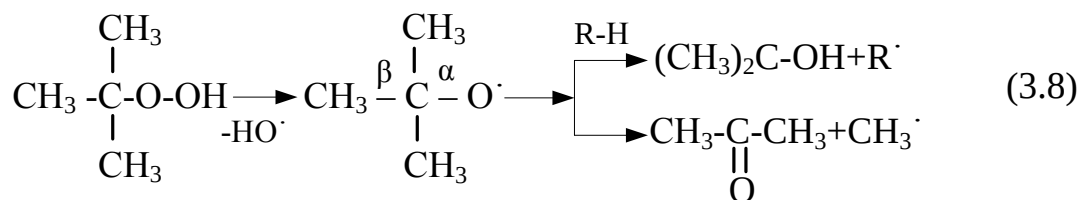
радикали від термічної деструкції вуглеводнів легко приєднують молекулярний кисень з повітря, утворюючи перекисні радикали. Останні швидко відщеплюють водень від вихідних молекул вуглеводнів і гетероциклічних з'єднань. При цьому, утворюються нові радикали і молекули гідроперекісєй, а також води в разі реакцій з воднем, що утворюється за реакціями типу (3.6).

Схема цих реакцій має наступний вигляд:

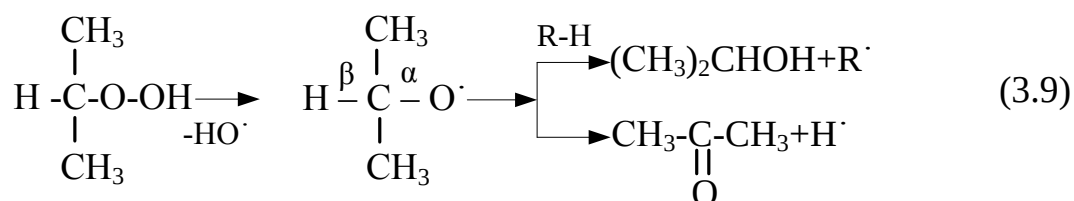


Подальша поведінка сформованих гідроперекісєй у значній мірі залежить від їх будови. Частіше усього, на першій стадії розпаду будь-якої гідроперекісі це дисоціація по зв'язку O-O. Вільні кисеньвмісні радикали, що утворилися, або відщеплюють атоми водню у водневмісних часток, котрі знаходяться у системі, та утворюють спирти, або розпадаються по β - зв'язку (по відношенню до вільного зв'язку) та утворюють альдегіди і кетони.

Третинні гідроперекисєи завдяки своїй високій стабільності у певних умовах можуть бути і кінцевими продуктами окиснення. Вони можуть розпадатися з утворенням спиртів або кетонів за схемою:



Напрямок розпаду гідроперекисєів вторинних алкілів залежить від умов системи. За низьких температур вони, головним чином, утворюють кетони і спирти по схемі:



Крім продуктів окиснення в залежності від області застосування, у ВЗО присутні механічні домішки, що представлені продуктами ерозійного зношування металевих поверхонь та часточками запиленості повітря, води, високо киплячими паливними фракціями та твердими продуктами неповного згоряння палива [18-21].

Отже, механічні домішки, вода та смолисто-асфальтенові речовини є невід'ємними компонентами у складі будь-якої ВЗО, а їх вміст варіюється в залежності від умов експлуатації оливи, її хімічного складу та технічного стану вузла, де вона експлуатувалася.

Процес окиснення та забруднення змащувальних олив призводить до збільшення/зменшення їх в'язкості, котре в окремих випадках зменшує ККД агрегату, де вони застосовуються [22, 23], а також до утворення нагару, лаку і шламів, що може в свою чергу призводити до засмічення трубопроводів, оливних каналів і фільтрів, порушувати температурний режим роботи окремих деталей. Також, при забрудненні олив водою, у них спостерігається суттєве зниження вихідної концентрації присадок. Так, у роботі [24], нами були проведені дослідження які включали у себе: додавання 50 % об. води у дизельну напівсинтетичну оливу SAE 10W-40 API API CJ-4, перемішування проби при температурі $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ протягом 2 годин та подальшу обробку емульсією у центрифугі при факторі поділу 3000 до повного розділення на верхній продукт – оливу і нижній продукт - осад. У верхньому продукті визначалися лужне число ($X_{\text{л.ч.}}$, мг КОН/г) та сульфатна зола (А, % мас.). Було встановлено, що величина $X_{\text{л.ч.}}$ знизилася з 8,2 мг КОН/г до 4,5 мг КОН/г а величина А знизилася з 0,86 % мас. до 0,43 % мас. Це, у свою чергу, свідчить про загальне зниження концентрації присадок у верхньому продукті, у порівнянні з вихідною ВЗО.

Процес окиснення та забруднення змащувальних олив, у сукупності, спричиняють інтенсифікацію процесів зношування металевих поверхонь і, як наслідок, виходу з ладу вузла або усього агрегату [25]. Але, одночасно з цим,

такі змінення у складі ВЗО, які роблять їх не придатними для застосування за прямим призначенням, сприяють їх використанню у виробництві ПМ.

Так, позитивний потенціал властивостей ВЗО, який може бути використаний у ПМ на її основі, обумовлюється вмістом полярних смолисто-асфальтенових речовин, які здатні забезпечити високу адгезію отриманого на їх базі ПМ до металевих поверхонь. Інший продукт окиснення – карбонові кислоти – є інгібіторами корозії [26] та поліпшують об'ємні властивості ПМ [27]. Крім того, мастило має задовільні низькотемпературні властивості за рахунок депресорних присадок, що входили до складу базової оливи. Деякі з ВЗО (особливо дизельні), при порушенні процесу згоряння палива, можуть насичуватися часточками сажі, які виступають природними речовинами, що знижують коефіцієнт тертя металевих поверхонь у вузлі агрегату [28].

Стосовно вторинних полімерів, слід зауважити, що вони під дією температури, навколишнього середовища, повітря, різних випромінювань, вологи, а також в залежності від тривалості цих впливів змінюють свої властивості. Фактори, що впливають на старіння полімеру, зазвичай діють у сукупності, викликаючи в полімерах розвиток незворотних хімічних реакцій двох типів: деструкції і структурування [28, 29]. Ці реакції протікають по радикальному механізму та призводять до втрати еластичності полімерного матеріалу, підвищення жорсткості і крихкості, зниження механічної міцності, тощо.

Однією з основних причин старіння полімерів є процес окиснення молекулярним киснем, який прискорюється при підвищених температура [28, 30]. На протікання реакцій деструкції і впорядкування структури значним чином впливає хімічна будова вуглеводневих ланцюгів полімерів. Деструкція макромолекул відбувається тоді, коли в деяких частинах ланцюгів внаслідок термічних, механічних чи інших чинників зосереджується енергія, що перевершує енергію С-С-зв'язку (305 кДж / моль). Це призводить до перетворення макромолекули на макрорадікал, котрий є здатним вступати у подальші хімічні реакції.

Процеси деструкції полімерів, що протікають при старінні, значно полегшують їх термодеструктивну переробку з метою отримання інших цінних продуктів, але з меншою молекулярною масою та іншими властивостями. За рахунок цього можуть бути зменшені енергетичні затрати, пов'язані з стадією подрібнення полімерів, яка є обов'язковою складовою у будь-якій технологічній схемі їх переробки.

Крім цього, процес старіння полімерів не впливає на величину їх температури плавлення, що є дуже важливою властивістю полімерної сировини, яка позитивно впливає на властивості пластичних мастил (температура краплепадіння та сповзання), в яких вона застосовується, як загущувач.

Вторинні полімери, що надходять на переробку, зазвичай значно забруднені і потребують очистки (відмивки) від цих забруднень, що ускладнює процес їх переробки та підвищує пов'язані з цим виробничі витрати.

3.4. Алгоритм визначення основних компонентів для виробництва ПМ з вторинної сировини.

Застосування алгоритму або певної послідовності дій при підборі основних компонентів (ДС та ДФ) дозволить значно спростити цю процедуру, та може стати основою для розробки певного комп'ютерного забезпечення автоматичного керування технологічним процесом.

Отже, запропонуємо алгоритм визначення ВЗО – ДС для виробництва ПМ (див. рис. 3.2).

Зважаючи на те, що оптимальний температурний діапазон виробництва ПМ на базі ВЗО знаходиться нижче 200°C (при перевищенні цієї температури починаються термодеструктивні процеси), а наявність у них продуктів окиснення вуглеводнів (смолисто-асфальтенових речовин) і присадок є

позитивним моментом, то даний алгоритм враховує тільки необхідність попередньої підготовки ВЗО.

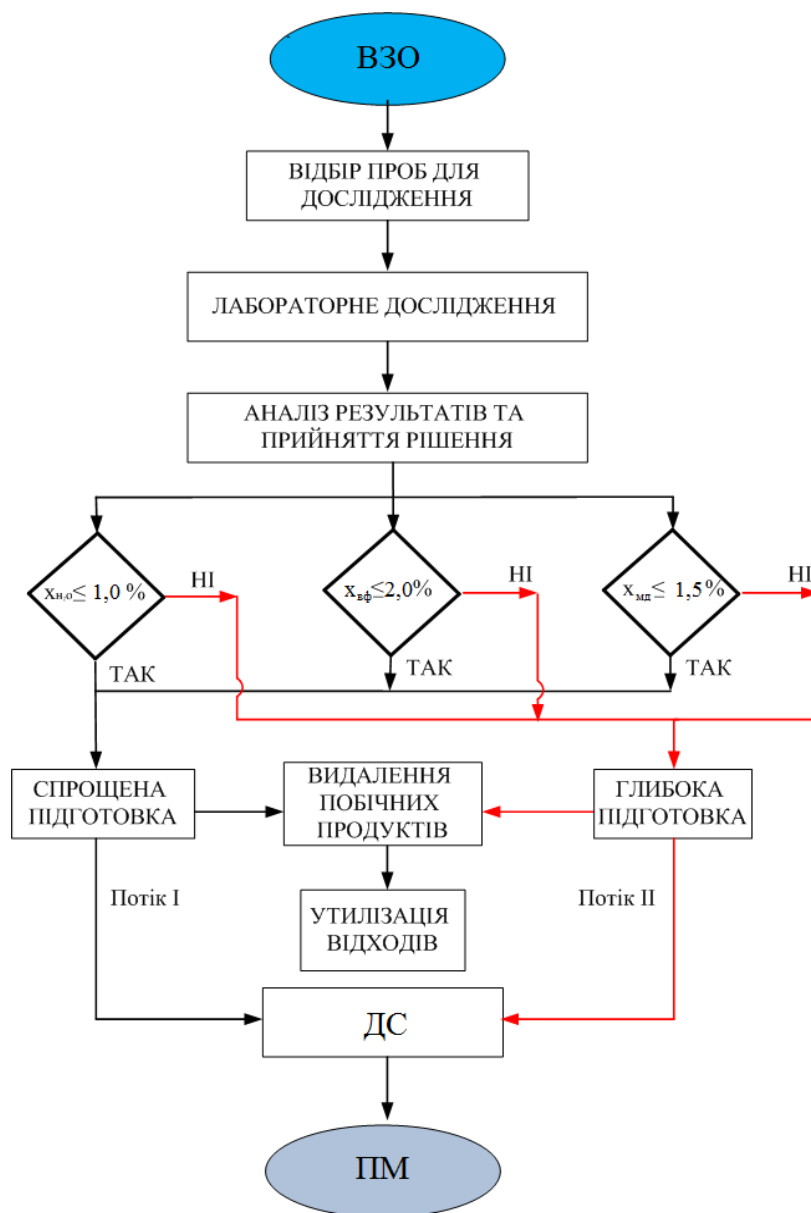


Рис. 3.2. Алгоритм визначення ДС для виробництва ПМ

В залежності від таких критеріальних показників як вміст води (x_{H_2O}), вуглеводневих фракцій з температурою кипіння не більше від $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($x_{вф}$) та механічних домішок ($x_{мд}$), яки обмежено на рівні 1,0; 2,0 та 1,5 % відповідно, ВЗО спрямовується на спрощену або глибоку підготовку.

Тоді, на базі експериментальних досліджень, проведених нами у лабораторних умовах, запропонуємо добре зарекомендувавши себе,

спрощену підготовку ДС, за умов, коли у ВЗО $x_{H_2O} \leq 1,0 \%$; $x_{вф} \leq 2,0 \%$; $x_{мд} \leq 1,5 \%$. Спрощена підготовка включає у себе відстоювання ВЗО у ємкості при нагріванні до $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$. При перевищенні цих значень, зокрема у випадку використання моторних і трансмісійних ВЗО та вуглеводневої фракції НШ, виникає необхідність застосовувати глибоку підготовку – з використанням центрифуг, фільтруючого обладнання, випаровування під вакуумом, контактної очистки тощо. Під час проведення глибокої підготовки утворюються побічні продукти (вода, механічні домішки, легкі вуглеводневі фракції), які необхідно розділити на ті, що можуть знайти подальше застосування, і такі, що підлягають утилізації (вода і механічні домішки). Цільовий компонент – очищена олива (ДС), подається у технологічний процес для диспергування у ній полімерної ДФ.

Також слід зазначити, що при розширенні сировинної бази за рахунок використання інших видів ВЗО, виникає необхідність у доповненні ряду критеріальних показників, наведених вище. Так, при використанні у якості ДС компресорних ВЗО, виникає необхідність контролю в них вмісту NH_3 , який викликає корозію кольорових металів – міді, латуні, бронзи при присутності вологи [31].

Також нами запропоновано певний алгоритм і для визначення такого важливого компоненту, як ДФ, від якого залежить температурний діапазон застосування ПМ.

При визначенні типу полімеру для отримання ДФ, що буде диспергуватися у ВЗО (ДС), слід керуватися не стільки його наявними ресурсами та класом небезпеки, скільки принципом відповідності між ним та ДС. Ця відповідність полягає у наступному:

- 1) Температура плавлення полімеру не повинна перевищувати температуру активної фази термічної деструкції ДС.

- 2) Між ДФ та ДС повинна виникати фізична, хімічна або комбінована взаємодія.

3) Полімер має утворювати певну структуру, щоб кінцевий продукт за своїми властивостями відповідав ПМ та був не гірше за промислові аналоги.

4) Собівартість ПМ з полімерною ДФ не повинна перевищувати середню ринкову вартість аналогічного за властивостями ПМ.

Враховуючи той факт, що усі розглянуті вище полімери володіють високою водостійкістю, стійкістю до різних агресивних середовищ та температурою початку термічної деструкції, яка перевищує температурні режими технологічних операцій при виробництві ПМ, алгоритм визначення полімерної ДФ має базуватися на температурі плавлення ($t_{пл}$), від якої буде залежати верхня температурна межа застосування отриманих ПМ (рис. 3.3).

Значення температури плавлення, що дорівнює 110 і 140 °С було взято у відповідності до максимального значення $t_{пл}$ для ПНТ та ПП. Максимальне значення $t_{пл}$, буде визначати температурні діапазони, за яких необхідно диспергувати ДФ у ДС. У середньому ці температури можна прийняти такими, що на 15-20 °С перевищують значення $t_{пл}$.

Отже, застосовуючи ПВТ, можна отримати консерваційні, спеціальні та антифрикційні ПМ I групи (з невеликим температурним діапазоном застосування) з значенням температури краплепадіння у межах 50-95 °С.

Застосовуючи ПНТ і ПП, можна отримати ущільнюючі, спеціальні та антифрикційні ПМ II групи (з середнім температурним діапазоном застосування) з значенням температури краплепадіння у межах 115-140 °С.

Що стосується визначення наповнювачів для ПМ, то їх на нашу думку доцільно визначати у відповідності до властивостей кінцевого продукту, які вони здатні забезпечити. Їхній вид та концентрація у ПМ визначається лише умовами застосування останніх.

Так, латексні целюлозні матеріали здатні підвищувати ЕДВ ПМ, його стабільність та герметизуючі властивості, тому вони можуть використовуватися при виробництві ущільнюючих ПМ.

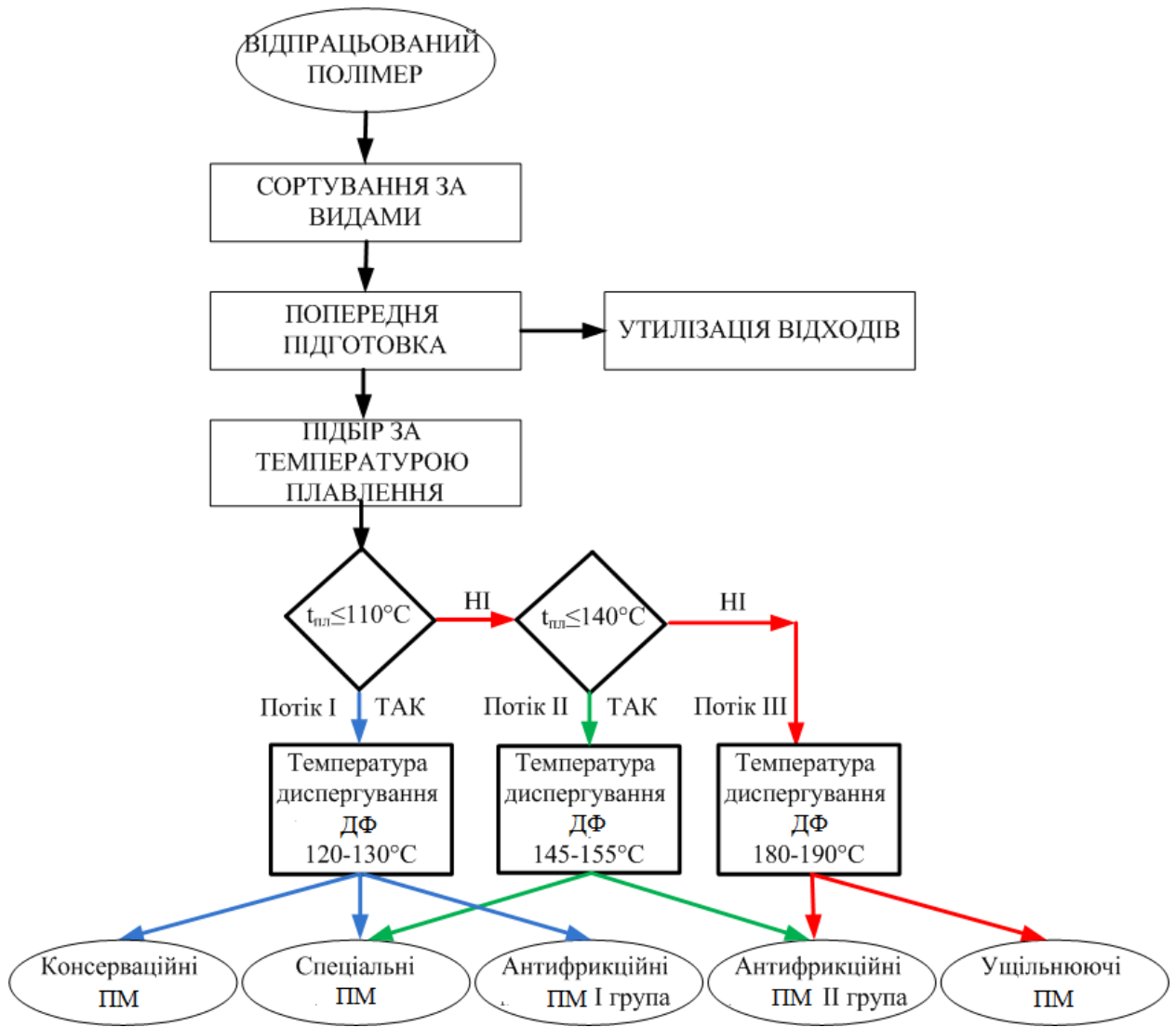


Рис. 3.3. Алгоритм визначення полімерної ДФ для виробництва ПМ

3.5. Вплив дисперсності полімерної ДФ на структуру ПМ.

3.5.1. Формування структури ПМ.

На формування структури ПМ впливає хімічний склад основних компонентів, їх співвідношення, технологія виготовлення, механічна обробка та інші фактори. Головну роль тут відіграє природа ДФ та хімічний склад і властивості ДС. Також, великий вплив на структуру ПМ оказують добавки ПАР [32-34].

На практиці, прийнято розрізняти тонку і грубу дисперсну структуру ПМ. Тонка дисперсна структура характеризується розмірами частинок ДФ у діапазоні від 1 нм до 1мкм, а їх питома поверхня може досягати $100 \text{ м}^2/\text{г}$. ПМ грубої структури можуть бути зернисті, волокнисті, а тонкої структури – однорідні і з гладкою поверхнею. Вони є колоїднодисперсними або колоїдними системами, в яких частинки ДФ мають розміри від 1 мкм і вище, їх питома поверхня не більше $1 \text{ м}^2/\text{г}$ [35-37].

Частинки ДФ, що мають колоїдні розміри, у більшості ПМ представлені витягнутими мікро- та субмікрокрісталами стрічкоподібної, голчастої, пластинчастої та ін. форми (див. рис. 3.4).

Часточки ДФ в ПМ утворюють структурний каркас, у середині якого, капілярними силами утримується ДС – рідка базова олива [36-38]. Найбільш стабільними, тобто стійкішими до відстоювання, особливо при тривалому зберіганні, вважаються ті структури ПМ, що утворені часточками ДФ, які мають колоїдні розміри та високу питому поверхню [35-38].

Завдяки своїй структурі, ПМ при невеликих навантаженнях поведуться як тверді тіла, а при критичних навантаженнях, що перевищують міцність структурного каркасу (зазвичай 50-200 Па), вони течуть подібно оливам. Такі їх властивості називаються консистентністю [37, 38].

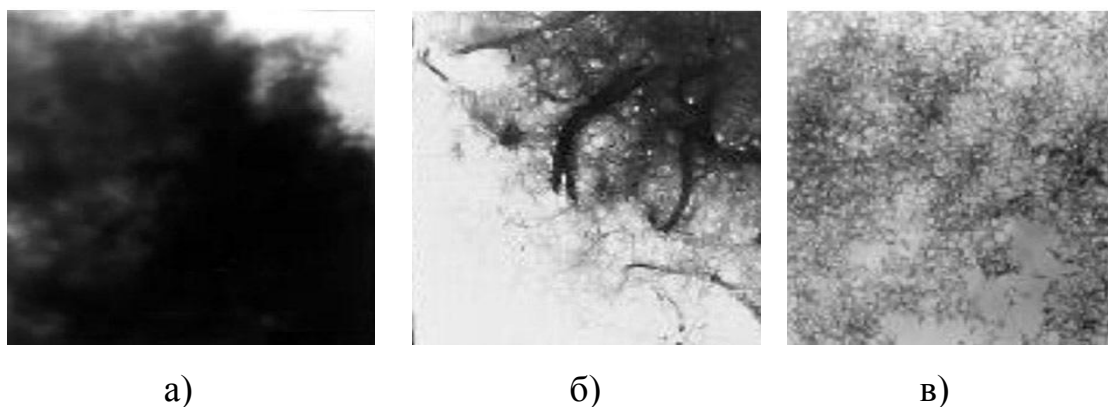


Рис. 3.4. Знімок структури ПМ [36]:

- а) мінеральна олива з комплексним алюмінієвим милом;
- б) мінеральна олива з літієвим милом; в) синтетична олива з літієвим милом

Відповідно до даних, що наведені в роботах [35, 36], розміри і форма частинок ДФ не мають визначального значення при утворенні структурного каркасу і переході системи в пластичний стан. Зміна в широких межах розмірів частинок і різкі відмінності їх форми не перешкоджають використанню їх в якості ДФ. Вирішальну роль відіграє здатність частинок ДФ до агрегування і утворення зв'язків, які руйнуються під дією навантаження та здатні відновлюватися при його відсутності.

Розглядаючи запропоновані нами ПМ, основними компонентами яких є ВЗО та полімерна ДФ, представлені вторинною сировиною, відзначимо, що механізм взаємодії між ДС та ДФ представлений дифузією та набуханням [39-41]. Тобто, внаслідок теплового руху, молекули ДС проникають між молекулами полімерної ДФ, заповнюють порожнечі між окремими ланками у макромолекулі та збільшують відстань між ними, не порушуючи однорідність ДФ [40, 41]. Це і є процес набухання – збільшенням обсягу ДФ і зміною конформацій її макромолекул (див. рис. 3.5).

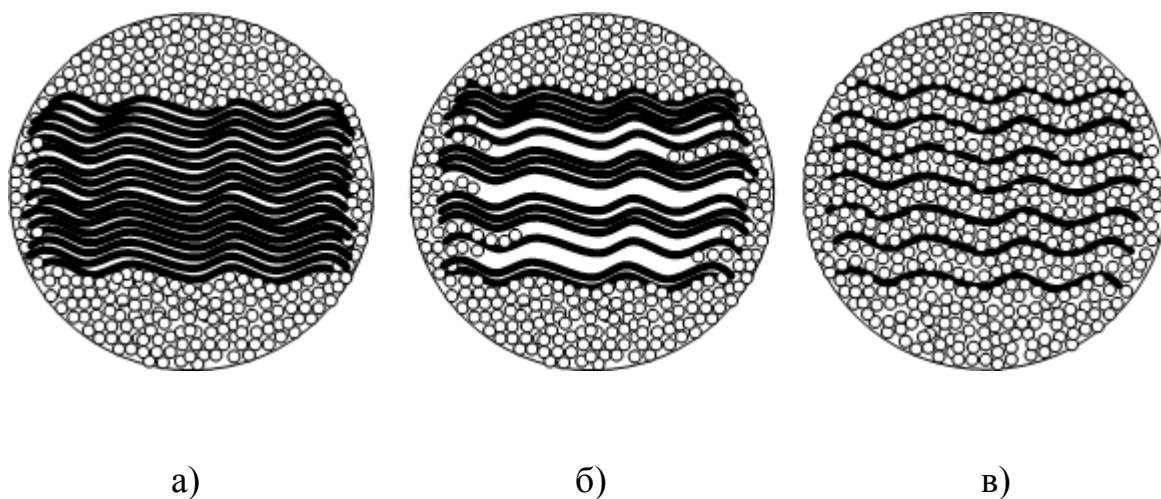


Рис. 3.5. Механізм взаємодії ДС з ДФ:

а) – структура ДФ (розміщення ланок у макромолекулі); б) – дифузія молекул ДС у ДФ; в) – набухання

Здатність ДС дифундувати у макромолекулу полімерної ДФ і викликати її набухання або часткове розчинення залежить від міцності

молекулярної взаємодії між ланками у макромолекулі, яка характеризується когезійною енергією. Отже, для розсунення ланок у макромолекулі ДФ на певну відстань, що спостерігається при його набуханні, енергія теплового руху молекул ДС повинна або бути рівною когезійної енергії у макромолекулі ДФ, або перевищувати її.

Поліолефіни, до яких відносяться поліетилен і поліпропілен при підвищених температурах можуть набухати і частково розчинятися і у ароматичних вуглеводнях і у вуглеводнях парафінового ряду [40, 41]. Але швидкість цих процесів, від якої будуть залежати технологічні режими та потужність виробництва ПМ, не є однаковою для різних ВЗО, які виступають у ролі розчинника для ДФ. Отже, для підбору кращої ВЗО з точки зору процесу розчинення поліетиленів та поліпропілену, можна використовувати здатність останніх до набухання.

Кількісною характеристикою набухання є ступінь набухання (α), який може мати об'ємний або масовий вираз [41]:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \quad (3.12)$$

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (3.13)$$

де V_0 , V , m_0 , m – відповідно об'єми і маси вихідного і набухлого полімеру.

Швидкість набухання полімерної ДФ можна виразити у вигляді змінення величини (α) за певний проміжок часу (τ), яка, зазвичай, є максимальною на початку процесу [39-41]. А визначення ступеня набухання поліетиленів та поліпропілену у ВЗО треба проводити при фіксованих значеннях температури та часу проведення випробування, з подальшим розрахунком швидкості цього процесу.

Враховуючи інертність поліетиленів та поліпропілену, їх набухання і часткове розчинення у ВЗО необхідно проводити при підвищених температурах, що дорівнюють температурі їх плавлення або перевищують її.

Розглядаючи наповнювачі до ПМ, які зумовлюють поліпшення їх властивостей (підвищення ефективної динамічної в'язкості, пенетрації, колоїдної стабільності та герметизуючих властивостей) слід зазначити, що вони, як правило, практично не розчинні у ДС та утворюють в ПМ самостійну тверду фазу: розмір часток наповнювачів, як правило, складає 1-20 мкм [37, 38].

Наповнювачі відрізняються від ДФ істотно меншою згущувальною здатністю, однак різниця між окремими видами неорганічної ДФ і наповнювачами з високою поверхневою активністю не завжди чітко виражена [37, 38].

Ті самі продукти в залежності від їх дисперсності, поверхневої активності, концентрації і технології введення можуть бути віднесені як до наповнювачів, так і до ДФ. Отже, механізм їх взаємодії з ДС, у загальному випадку, подібний до механізму взаємодії між ДС та ДФ.

3.5.2. Вплив геометричної форми частинок ДФ на структуру ПМ.

При формуванні певної структури ПМ, поряд з рівномірністю диспергуванням частинок ДФ у об'ємі ДС та їх розміром важливими факторами є форма цих часточок [37, 38]. Частинки ДФ колоїдальних розмірів знаходяться в ДС у зваженому стані. При цьому процес їх агрегації буде тим більше знижувати загальну питому поверхню, яка утворюється при їх диспергуванні, чим більша площа поверхні зіткнення дисперсних частинок [38]. При диспергуванні полімерної ДФ у ДС можуть утворюватися її частинки, що будуть мати як анізометричну форму, так і ізометричну.

Анізометрична форма частинок буде сприяти їх агрегації у блоки по максимальним сторонам, без істотного зниження питомої поверхні.

Подальша агрегація таких частинок призводить до утворення суцільної структурної сітки, в якій сила тяжіння протидіє зв'язкам, що виникають в зонах зіткнення дисперсних частинок в структурній сітці. При цьому, ДС буде міцно утримуватися у складі ПМ [38].

Для частинок ізометричної форми утворення просторової структури більш ускладнено. Для того, щоб сферичні частинки утворили суцільну структуру, вони повинні займати не менше 70 % усього об'єму дисперсії [40, 41]. Але на практиці такі частинки в ПМ можуть утворювати консистентні і стабільні дисперсії іноді при дуже малій концентрації, що не перевищує 5 % мас. [37, 38].

Зв'язування відносно великої кількості ДС малими концентраціями частинок полімерної ДФ ізометричної форми можливо в двох випадках:

1) Якщо дисперсні частинки не утворюють суцільного структурного каркасу, а перебувають у рівномірно розподіленому по об'єму ДС зваженому стані.

2) Якщо первинні частки ізометричної форми утворюють анізометричні вторинні агрегати, які і зв'язуються в структурну сітку; це призводить до утворення більш пружних, ніж в першому випадку, структур.

Відомо, що консистенція та міцність зв'язків в структурному каркасі ПМ різко зростає зі збільшенням відношення довжини до діаметру частинок ДФ [37-39].

3.6. Дослідження спрямованого формування властивостей двохкомпонентних ПМ з вторинної сировини.

3.6.1. Способи підготовки ДС ПМ.

Наразі в Україні основна маса ВЗО є оливами, які у своєму складі містять присадки. Присадки є найбільш важливою складовою змащувальних

олив, які обумовлюють їх ринкову вартість, рівень властивостей, від яких залежать умови їх застосування, а також термін експлуатації.

Збереження потенціалу присадок у ВЗО при використанні їх у якості ДС ПМ, дозволить знизити виробничі витрати, пов'язані з вводом додаткової концентрації присадок у реакційну суміш.

Зменшення початкового потенціалу присадок у змащувальних оливах під час їх життєвого циклу до моменту використання у технології виробництва ПМ можна представити у вигляді структурної схеми (див. рис. 3.6).

Під час первинної експлуатації оливи, втрата початкового потенціалу присадок суттєво залежить від умов експлуатації, технічного стану вузла застосування, а також від початкового потенціалу присадок та їх якості.

Так, під час експлуатації оливи відбувається спрацьовування мийно-диспергуючих присадок, пов'язане з витратою лужного компонента на нейтралізацію кислих сполук, що утворюються в результаті окиснення оливної основи (оксикислот), і з накопиченням в оливі органічних і неорганічних кислот [19-21].

Оксикислоти, утворені при початкових стадіях окислення оливи, інтенсивно нейтралізуються лужними присадками, при цьому може витрачатися до 70 % потенціалу присадок [19, 21].

Органічні кислоти частково реагують з лужними (мийно-диспергуючими) присадками масла, а неорганічні кислоти – повністю.

Механізм взаємодії лужних присадок, що знаходяться у змащувальних оливах з кислими продуктами згоряння палива та окиснення вуглеводнів оливи, представимо як:



Кількість активних лужних присадок, що знаходяться у змащувальних оливах, зокрема моторних, характеризується загальним лужним числом (TBN, мг KOH/г оливи). Для більшості моторних олив, що використовуються

у бензинових двигунах TBN знаходиться у межах 8-9 мг КОН/г оливи, для олив дизельних двигунів – 11-14 мг КОН/г оливи. Якщо величина TBN відпрацьованої оливи знаходиться на рівні 2 мг КОН/г оливи, це свідчить про вичерпання вихідного потенціалу лужних (мийно-диспергуючих) присадок [14, 18, 21].

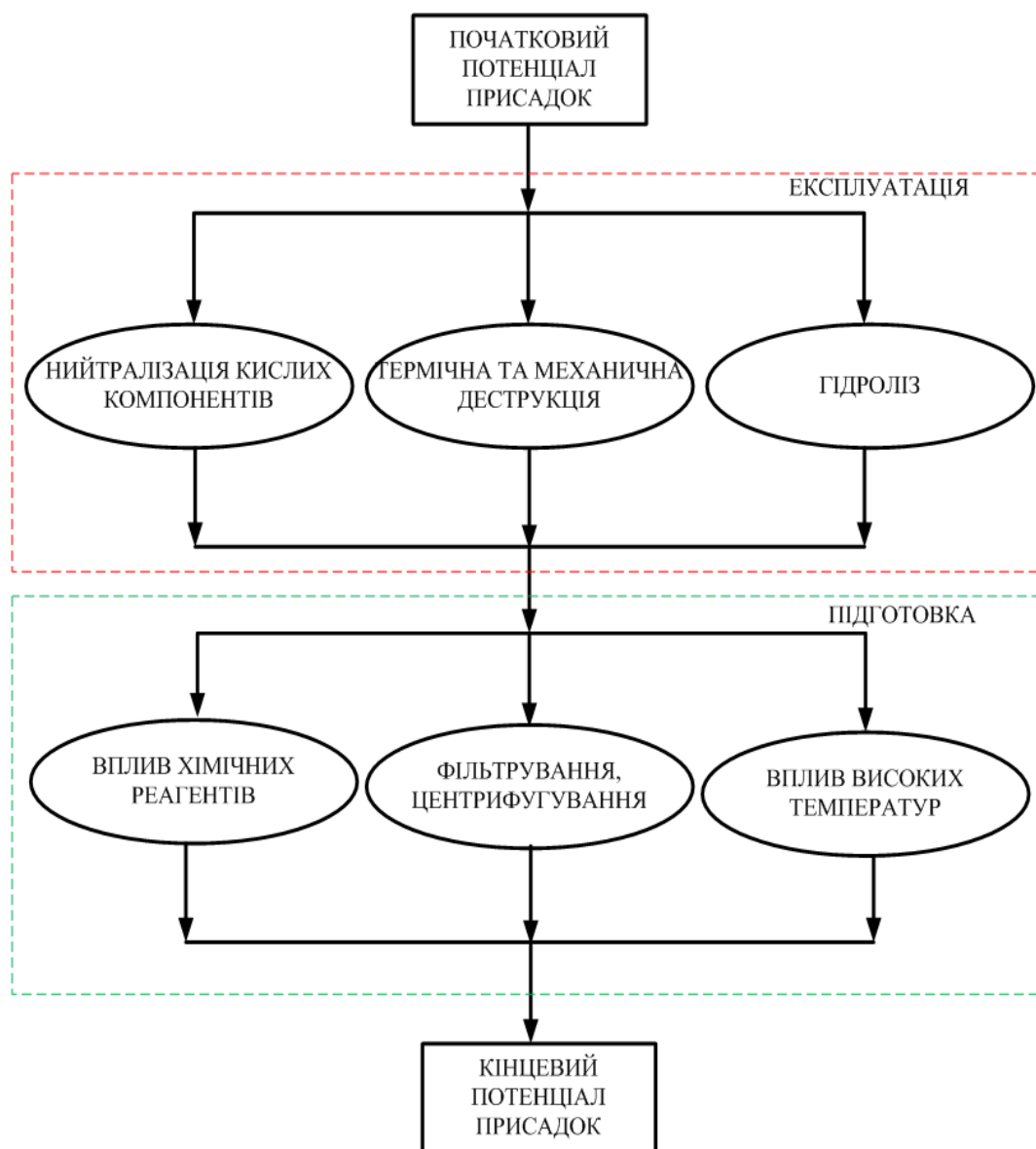


Рис. 3.6. Схема зміни початкового потенціалу присадок
змащувальної оливи

Відзначимо, що швидкість витрачання лужних присадок в процесі експлуатації оливи не постійна – в початковий момент експлуатації вона досягає своїх максимальних значень, після чого настає період деякої стабілізації і після нього швидкість витрачання присадок залишається постійною.

У відповідності до роботи [21] швидкість витрачання лужних присадок (C , мг КОН/г) у змащувальній оливі під час її експлуатації представимо у наступному вигляді

$$C = C_0 \times e^{-kt} \quad (3.15)$$

де k – константа швидкості витрачання лужних присадок;

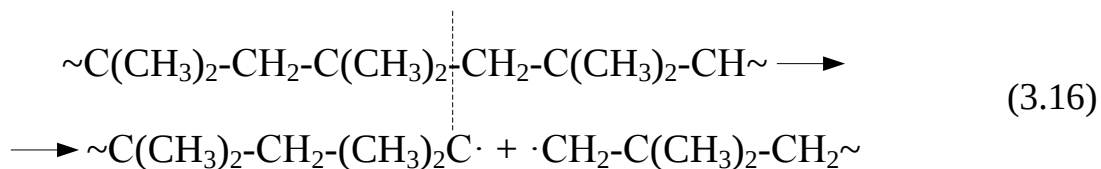
t – час витрачання присадок, год.;

C_0 – вихідна лужність оливи, мг КОН/г.

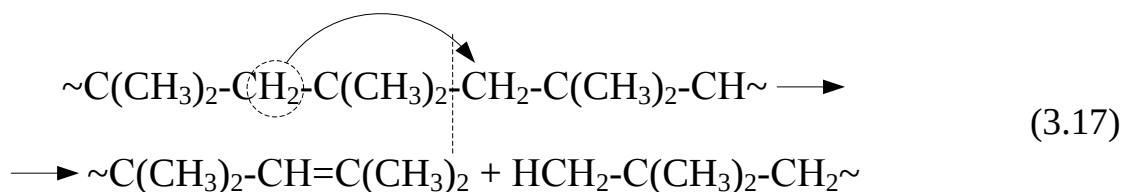
Наявність в оливі води викликає гідроліз мийно-диспергуючих присадок і, таким чином, вимиває їх з оливи. Так, у роботі [42] встановлено, що наявність 5% мас. води у моторній оливі М8Г₂к, призводить до зниження її ТВН з 8,0 до 3,5 мг КОН/г. Зменшення величини ТВН відбувається паралельно зі зниженням елементів (кальцію, магнію, цинку та фосфору), що входять до складу лужних присадок (наприклад, миючих) та є індикаторами, по яким можна судити про зміну концентрації цієї присадки у змащувальній оливі під впливом води. Встановлено, що при вмісті 5 % мас. води у працюючій оливі М8Г₂к, відбувається зниження у ній масової долі кальцію з 1250 до 450 мг/кг, магнію з 18 до 7 мг/кг, цинку та магнію з 1000 до 415 мг/кг та фосфору з 180 до 60 мг/кг.

При експлуатації оливи у жорстких умовах спостерігається у оливі, зокрема моторній, спостерігається накопичення продуктів неповного згоряння палива – частинок сажі, які здатні адсорбувати на своїй поверхні сульфонал кальцію і дітіофосфати цинку (комплексні присадки) та призводить до зниження ефективності їх дії [43].

У деяких випадках у зв'язку з високою механічною напругою і температурою в зоні тертя деталей відбувається термічний розклад в'язкостної присадки – поліізобутилену, з появою вільних макрорадикалів, які у свою чергу, розпадаються за ланцюговим механізмом:



Але, значна кількість розривів С-С зв'язку супроводжується перенесенням атому водню і утворенням речовин меншої молекулярної маси з насиченими та ненасиченими угрупованнями на кінцях вуглеводневих ланцюгів:



Так, у роботі [44] наведені результати дослідження механічної деструкції високомолекулярного поліізобутилену П-200 в складі захисної рідини АГ-4И. Встановлено, що під впливом механічного диспергування захисна рідина набуває властивостей ньютонівської рідини, молекулярна маса поліізобутилену при цьому знижується більш ніж на 70 %.

Поряд с процесом витрати присадки у змащувальній оливи при її експлуатації, як було описано вище, утворюються і продукти окиснення (карбонові кислоти, смолисто-асфальтенові речовини), які за властивостями можна вважати аналогами природних антиокислювальних, протизносних та адгезійних присадок.

Отже, загальний потенціал присадок будь-якої ВЗО ($\Pi_{\text{в.о.}}$) можна представити у наступному вигляді:

$$\Pi_{\text{в.о.}} = \Pi_{\text{зал.}} + \Pi_{\text{утв.}} \quad (3.18)$$

де $\Pi_{\text{зал.}}$ – залишковий потенціал присадок після експлуатації оливи, %;

$\Pi_{\text{утв.}}$ – потенціал присадок, які утворилися під час експлуатації оливи, %.

Відзначимо, що на стадії підготовки ВЗО, збереження загального потенціалу присадок буде безпосередньо пов'язаним з вибором методу цієї підготовки. Вибір того або іншого методу підготовки ДС пов'язано з впливом хімічного складу ВЗО на ДФ, та, як наслідок, на експлуатаційні властивості кінцевого продукту – ПМ. Так, продукти старіння оливи є сильними ПАР, які в процесі виробництва ПМ з мильною ДФ можуть негативно впливати на їх структуру, і, як наслідок, на об'ємні, а також поверхневі властивості [27, 45, 46].

У попередні роки, для очищення ВЗО використовували контактну очистку сірчаною кислотою, протягом котрої, паралельно з руйнуванням смолисто-асфальтових і ненасичених сполук, з оливи видаляються всі лужні, мийно-диспергуючі присадки [47]. Інший прийом – застосування промислових центрифуг – призводить до видалення з ВЗО присадок, що адсорбовані на частинках забруднень. Використовуючи насосні установки, котрі надають змогу здійснювати фільтрування на молекулярному рівні через спеціальні мембрани, поряд з забрудненнями можна видалити з ВЗО і частину високомолекулярних в'язкостних присадок [48]. Також попередню підготовку ВЗО можна проводити використовуючи вакуумну дистиляцію [49-51]. Але при застосуванні цього методу очистки з об'єму ВЗО видаляються мийно-диспергуючі та в'язкостні присадки.

Наведені вище технології підготовки ВЗО так чи інакше характеризуються значним впливом на присадки, що безсумнівно, призводить до зменшення їх концентрації. Альтернативою цим методам є методи, спрямовані на видалення продуктів старіння ВЗО з мінімальним

впливом на присадки. До таких методів можна віднести очистку ВЗО карбамідом [45] та водним розчином активного компоненту [46].

Отже, наразі основним підходом при використанні ВЗО у технології виробництва ПМ, є видалення з її складу $\Pi_{\text{утв.}}$ шляхом глибокого очищення з максимальним збереженням $\Pi_{\text{зал.}}$, який за даними робіт [45, 52], складає біля 30 % від початкового потенціалу.

На відміну від цього, запропонований нами підхід базується на збереженні $\Pi_{\text{утв.}}$ ВЗО. Цього можна досягти використовуючи у ПМ замість мильних інші види ДФ (наприклад, полімерні), які є хімічно сумісними з продуктами старіння ВЗО. У цьому випадку непотрібно проводити глибоку хімічну очистку ВЗО, а припустимо лише обмежитися видаленням з неї механічних домішок і води. При цьому можна використовувати лише фізичні методи очищення ВЗО (відстоювання, центрифугування та фільтрацію), що в значній мірі спростить технологічну схему процесу, дозволить виключити витрати, пов'язані з використанням хімічних реагентів та знешкодженням шкідливих викидів, скоротити витрату присадок, що необхідно вводити в склад ПМ.

3.6.2. Дослідження впливу способу диспергування ДФ на формування властивостей ПМ.

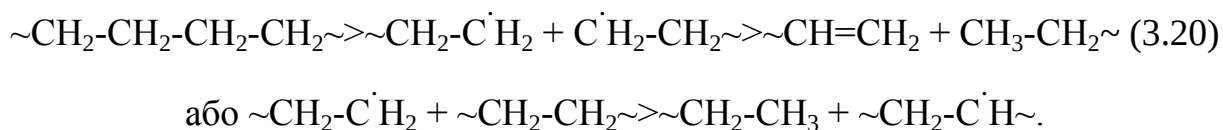
Якість товарних ПМ і виробничі витрати, пов'язані із здійсненням технологічних операцій, що входять в загальну схему їх виробництва, багато в чому визначається підбором оптимальних технологічних параметрів, а також вибором конструкції апаратів і черговості їх розміщення. Одним з основних параметрів, поряд з температурою і тривалістю технологічного процесу є рівномірність розподілу полімерної ДВ за об'ємом ДС. При цьому розподілі при використанні перемішуючих пристроїв під впливом напруги, що перевершує енергію хімічних зв'язків в основних ланцюгах

макромолекул, полімер зазнає механодеструкції. Тобто, одночасно можуть проходити два процеси: перший – пошарова орієнтація макромолекул (структурне упорядкування полімеру на макромолекулярному рівні) і зсув макромолекулярних шарів відносно один одного внаслідок руйнування міжмолекулярних зв'язків; другий – розрив ковалентних зв'язків в місцях найбільшої концентрації напружень. Переважання одного процесу над іншим, для лінійних полімерів визначається співвідношенням міцності хімічних зв'язків усередині ланцюга і величиною міжмолекулярної взаємодії. Характерною особливістю полімерів, зокрема еластомерів, є можливість ініціювання хімічних реакцій під впливом механічних сил. При цьому утворюються макрорадикали, котрі характеризуються високою реакційною здатністю [53-57].

У загальному вигляді, згідно Ейринга и Уотсона, механічну деструкцію полімеру лінійної будови, можна представити у наступному вигляді



Механічна деструкція поліетилену створює передумови для протікання наступних хімічних реакцій [55-57]:



Тобто, утворені активні радикали ініціюють реакцію полімеризації мономеру з утворенням блоку сополімеру [54,55]. Але при диспергуванні полімерної ДФ у середовищі ДС, паралельно з реакціями полімеризації мономерів створюються умови для взаємодії активних радикалів з речовинами (кисневмісні сполуки), що знаходяться у оливах, які здатні дезактивувати активні радикали [54, 57]. Результатом протікання процесів обриву ланцюгу радикальної полімеризації продуктів деструкції полімеру може, таким чином, викликати зменшення середньої молекулярної маси

диспергованого матеріалу і, як наслідок зменшення молекулярної маси всієї дисперсної системи, як такої. При цьому не слід забувати, що механодеструкції можуть піддаватися не лише складові ДФ, а й компоненти ДС [58].

Кількість активних радикалів, буде тим більшою, чим інтенсивніше протикатиме процес механічної деструкції полімерної ДФ, який залежить від способу і інтенсивності його диспергування у ДС. При цьому процес зв'язування молекулами оливи активних радикалів макромолекул полімеру неодмінно сприятиме підвищенню стабільності ПМ.

3.6.2.1. Механічне диспергування ДФ.

Ефективність процесу перемішування реакційної суміші істотно залежить від конструкції і швидкості обертання механічного перемішуючого пристрою, що вони наразі визначаються експериментальним шляхом для кожної суміші [59]. У промисловості і в лабораторній практиці застосовуються наступні типи механічних перемішуючих пристроїв: лопатеві, пропелерні, якірні, гвинтові (шнекові), скребкові, магнітні, відцентрові і вібраційні [60, 61].

При перемішуванні нагрітої реакційної суміші лопатевим механічним пристроєм на малих (до 100 об/хв.) кутових швидкостях відбувається обертання суміші по колу, що призводить до розподілу ДФ за об'ємом ДС. При спостерігається ламінарний режим диспергування ДФ, при якому, у деяких випадках, процес механічної деструкції протікає дуже повільно, що зумовлює не високу ступінь дисперсності ДФ та неможливість рівномірного його розподілу за об'ємом ДС (утворюються скупчення частинок). При підвищенні швидкості обертання мішалки до утворення турбулентного режиму, за якого виникають вихрові потоки руху суміші в площині обертання від центру ротору перемішуючого пристрою. В результаті у осевій зоні останнього утворюється область зниженого тиску, в яку

втягуються верстви суміші, що знаходяться нижче і вище площини активного вузла перемішуючого пристрою. Такий режим диспергування ДФ обумовлює більшу інтенсивність механічної деструкції полімеру, високий ступінь його дисперсності та більш рівномірний розподіл за об'ємом ДС.

Також слід враховувати, що досягти найбільшої рівномірності розподілу ДФ по об'єму ДС можна лише у в'язко-текучому стані дисперсної системи, а надто – ДФ (це, звичайно, в тому разі, коли ми маємо за мету спростити технологію виготовлення кінцевого продукту за рахунок об'єднання в одному апараті стадій подрібнення ДФ та її усереднення у ДС). Отже реакційну суміш необхідно нагрівати до температури не нижчої за температуру плавлення полімерної ДФ.

Макромолекули лінійних полімерів у врівноваженому стані мають форму статистичного клубка, але під дією зовнішніх сил змінюють свою конформацію і повертаються до початкової конформації після зняття навантаження: статистичний клубок – витягнута макромолекула – статистичний клубок. Механізм дії зовнішніх сил на конформацію макромолекул полімеру полягає в наступному. Будь-яке постійне спрямоване зусилля, прикладене до полімерного аморфного матеріалу (особливо – розігрітого до в'язкоплинного стану), має спричинити формування фрагментів упорядкованої макромолекулярної структури за рахунок орієнтування макромолекул полімеру паралельно вектору прикладеного зусилля. Це впливає з правила прагнення фізико-хімічної системи до стану термодинамічної рівноваги за зміни зовнішніх умов і є реакцією на міжшарове тертя (що внутрішньофазове, то й на границі «ДФ – ДС»), спричинене прикладеним зовнішнім зусиллям. Згідно принципу Ле Шательє – Брауна, термодинамічно врівноважена система на будь-яке зовнішнє збурення реагує тим чином, котрий максимально зменшує наслідки даного збурення [62]. Орієнтація макромолекул полімеру вздовж напрямку міжшарового тертя знижує коефіцієнт останнього (для рідких субстанцій –

в'язкість) і, отже, мінімізує наслідки механічного впливу на дисперсну систему.

Гальмівниками цього процесу є сила пружності макромолекул, та – в умовах нагрівання – їх хаотичний тепловий рух. Коли прикладене до врівноваженої системи стороннє зусилля (у нашому випадку – енергія перемішування $E_{\text{п}}$) перевищує сумарну енергію пружності макромолекул $E_{\text{пр}}$, та теплового руху макромолекулярних сегментів $E_{\text{т.р.}}$, відбувається впорядкування макромолекулярної структури. Коли $E_{\text{п}} < E_{\text{пр.}} + E_{\text{т.р.}}$, а надто у випадку $E_{\text{п}} = 0$, система прагне повернутись до первинної рівноваги (див. рис. 3.7) [63].

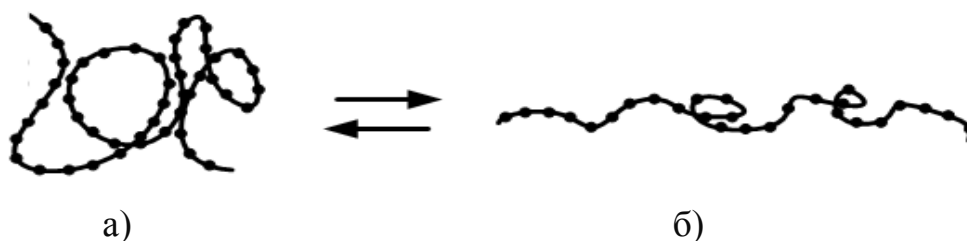


Рис. 3.7. Модель впливу механічних сил на макромолекулу полімеру:

а) без навантаження; б) з навантаженням

При переході полімеру у розплав у тепловому русі беруть участь: атоми і групи атомів, котрим притаманні коливальні рухи; сегменти, котрим притаманні поступальні і обертальні рухи [64]. У разі, коли $E_{\text{п}}$ перевищує поріг міцності макромолекул полімеру $E_{\text{м}}$, відбувається механічне руйнування спершу макромолекулярних асоціатів, а потім і власне макромолекул, що і спричинює диспергування полімерної ДФ у ДС (див. рис. 3.8).

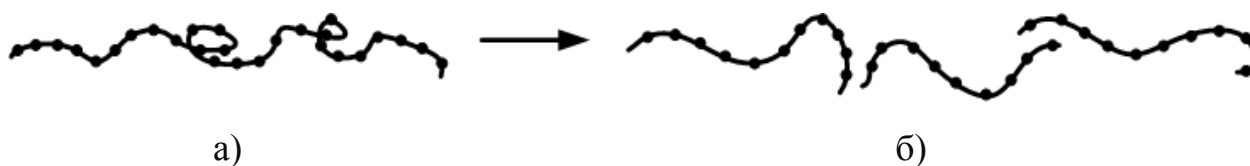


Рис. 3.8. Модель впливу механічних сил на макромолекулу полімеру:

а) з навантаженням; б) механічна деструкція

При цьому можна отримати частинки ДФ анізотрічної, у даному випадку – волокноподібної форми, котра максимально сприятиме формуванню просторової структури ПМ та підвищенню його стабільності. Тобто, керуючи потужністю та швидкістю обертання механічного перемішуючого пристрою, можна досягти спрямованого формування упорядкованої структури ПМ.

3.6.2.2. Ультразвукове диспергування ДФ.

Ультразвукове диспергування ґрунтується на різниці швидкостей поширення звукових хвиль в рідкому і твердому середовищах, виникненню відбитих і стоячих хвиль на межі розділу фаз і нерівностях твердої фази, що призводить до виникнення ультразвукового кавітаційного руйнівного ефекту і акустичної течії [65].

В разі твердої фази, що піддавалася попередньому механічному подрібненню найбільша кількість ядер кавітації приурочується до нерівностей та мікротріщин поверхні твердих частинок. При цьому відбувається заповнення пор та тріщин частинок ДФ ДС. Далі відбувається розпад частинок ДФ під вібраційною дією ударних хвиль, що виникають у ДС при схлопуванні кавітаційних бульбашок. Рівномірний розподіл отриманих частинок за об'ємом ДС відбувається внаслідок перемішуючої дії вихрових акустичних мікропотоків [66].

При кавітації у суміші виникають реакції за участю макромолекул ДФ, для протікання котрих дуже важливими чинниками є не лише виникнення ударної хвилі та мікропотоків, а й виникаючі при проходженні ультразвуку крізь суміш сил, які призводять до механічної деструкції макромолекул полімеру.

Локальна швидкість механічного кавітаційного руйнування для неоднорідного звукового поля може бути визначена наступним чином [67]:

$$\omega_m = \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial V \partial t} \quad (3.21)$$

де ΔG – загальна маса твердих частинок, які утворилися при диспергуванні ДФ, г;

∂V – кавітаційний об'єм, см³;

∂t – температура суміші, °С.

Знаючи величину поверхні Δs , яка утворилася при кавітаційному руйнуванні, можна розрахувати кількість хімічних зв'язків, що розпалися, и власне енергію E_m , яка витрачається на руйнування макромолекул ДС [67]:

$$E_m = \Delta s q_0 / (2 d_T^2 * N_A) \quad (3.22)$$

де q_0 – енергія розпаду зв'язку (на 1 моль речовини);

d_T – кінетичний діаметр молекули;

N_A – стала Авагадро.

При диспергуванні твердого тіла виникає значне збільшення його поверхні s , а загальну масу утворених частинок можна визначити за формулою [67]:

$$\Delta G = \rho_T \sum_{i=1}^{n_T} \frac{4}{3} \pi r_i^3 = \rho_T n_T \frac{4}{3} \pi \bar{r}^3 \quad (3.23)$$

де n_T – кількість частинок, що утворилися, од.;

ρ_T – густина полімерної ДФ, кг/м³;

$\bar{r}$ – середній радіус диспергованої частинки, мкм.

Для неоднорідної кавітаційної області механіко-акустичний ККД дорівнює [68]:

$$\chi \varepsilon_m = \frac{\partial^2 E_m}{\partial V \partial t} / \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial t} \quad (3.24)$$

де χ – ступінь кавітаційного використання акустичної енергії;

ε_m – коефіцієнт хімічної активності кавітації.

З урахуванням рівняння (3.24) отримуємо вираження для локальної швидкості механічного кавітаційного руйнування [68]:

$$\omega_m = \frac{2\rho_T \bar{r}}{3q_0} N_A d_T^2 \chi \varepsilon_m \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial t} \quad (3.25)$$

Поряд з процесом диспергування частинок ДФ процес ультразвукової обробки може посприяти зміненню фізико-хімічних властивостей ДС, зокрема зниженню його в'язкості. Відомо, що ультразвукова кавітація за певних умов ($E_{\text{п}} > E_m$) здатна спричинити розпад полімерного ланцюга по хімічному зв'язку С-С, руйнацію макромолекулярних асоціатів та зниження в'язкості. Подібний ефект зокрема, характерне для високомолекулярних речовин (парафінів, смолисто-асфальтенових матеріалів), при кавітаційній обробці яких відбувається зменшення середньої молекулярної маси та температури кипіння [69, 70].

Автори робіт [70, 71] за ультразвукової обробки сірковмісних сполук та води спостерігається процес дисоціації спостерігали дисоціаційні процеси. Наприклад, молекули води дисоціювали на іони H^+ та гідроксильні групи OH^- . Іони H^+ приймали участь у процесах гідрогенізації (гідрування) ненасичених сполук. Групи OH^- приймали участь у процесах утворення спиртів. На нашу думку, сукупність подібних процесів може сприяти стабілізації продуктів, що утворюються внаслідок впливу ультразвуку на ДС.

Отже, при застосування ультразвукової диспергації ДФ, при порівнянні з застосуванням механічних перемішуючих пристроїв, поряд з підвищенням однорідності ПМ та ступеня дисперсності частинок ДФ, може значно підвищуватися ефективність технологічної операції. Також, суттєвим моментом є видалення зі об'єму ПМ води, яка витрачається на стабілізацію утворених продуктів.

Однак, не зважаючи на описані вище переваги, при ультразвуковій диспергації ДФ дуже складно контролювати процес механічної деструкції макромолекул полімерної ДФ, що загрожує його пере подрібненням, причому геометрична форма, утворених частинок, у своєї більшості, буде відповідати ізометричній, що зумовить певні складності в формуванні просторового каркасу ПМ. Наступним негативним моментом є вірогідність видалення з об'єму ПМ сірковмісних сполук, котрі є основними елементами антиокислювальних, протизадирних і антикорозійних присадок [72-75]. Також слід враховувати, що застосування ультразвуку при диспергуванні ДФ безпосередньо у ДС може спричинити руйнування високомолекулярних сполук, які входять до складу в'язкостних присадок [75] та смолисто-асфальтенових речовин [76, 77] – природних протизносних та адгезійних присадок. При цьому існує небезпека накопичення у реакційній суміші вуглеводнів з низькою молекулярною масою, які у відповідності до вимог пожежо- та вибухонебезпеки, підлягають обов'язковому видаленню з об'єму мастила, що у свою чергу ускладнює процес виробництва ПМ.

3.6.2.3. Диспергування ДФ шляхом її кип'ятіння у ДС.

Відомо, що фізичний сенс процесу кипіння полягає у зниженні величини тиску над вільною поверхнею рідини до величини пружності її насиченої пари [78]. За умов внутрішнього об'єму рідини, тобто відсутності вільної поверхні, зниження тиску нижче певної величини призводить до порушення сплошності рідкої фази та виникнення парогазових бульбашок. Скіпання та тривале кипіння рідкої фази, а надто, коли вона є сумішшю декількох компонентів, що мають різні температури кипіння, супроводжується різкими коливаннями тиску в об'ємі рідини. Цей процес по суті можна характеризувати як хаотичне виникнення вузлів та породжених ними хвиль збурення, котрі поширюються об'ємом рідини. Загалом процес, з урахуванням вторинних хвиль, відбитих від стінок ємності, та дифракційних

і резонансних явищ, можна розглядати, як хаотичну сукупність локальних гідравлічних ударів різноманітної потужності, котрі супроводжуються вібраційними й кавітаційними явищами [79]. У випадку дисперсної системи площа поверхні ДС значно підвищується за рахунок міжфазової границі з ДФ. Процеси скіпання рідких компонентів на цій границі, а також дифракція хвиль збурення на частинках ДФ мають спричинювати на останні значний руйнаційний вплив. Отже, процес кипіння ДС можна використовувати, як і кавітацію, для диспергування частинок ДФ.

Виникнення бульбашок у об'ємі ДС, яке інтенсивно закипає, вносить хвилювання, подібні пульсації швидкості при руху у турбулентному режимі [79]. Мірою турбулентного режиму може виступати величина критичного радіуса бульбашок парової фази [80]

$$R_* = \frac{2\sigma \cdot T}{\rho_v \Delta T} \quad (3.26)$$

де ρ_v – щільність пару;

σ – коефіцієнт поверхневого натягу рідини, Дж/м²;

T – температура рідини, °С;

ΔT – величина перегріву рідини, °С.

Маломасштабні хвилювання генеруються бульбашками парової фази, які не перевищують критичного розміру R_* , а крупномасштабні, що відповідають турбулентному режиму – відповідно, бульбашками парової фази, які перевищують критичний R_* .

У ДС ці хвилювання, подібно звичайній гідродинамічній турбулентності, інтенсифікують процеси переносу тепла. Характер хвилювань обумовлюється швидкістю зростання парових бульбашок, яка істотно залежить від інтенсивності підводу теплової енергії.

Частина теплової енергії при перегріві ДС витрачається на утворення та зростання кількості бульбашок пару та при цьому трансформується у механічну енергію руху сполошного середовища. На нашу думку, ця енергія має діяти на макромолекули полімерної ДФ та спричинювати їх руйнування, що супроводжується утворенням частинок різної молекулярної маси з активними радикалами на кінцях вуглеводневого ланцюга. Далі виникає взаємодія між бульбашками парової фази та часточками ДФ, що утворилися. При цьому виникають резонансні явища, що зумовлені енергією пульсації у турбулентності та власними коливаннями частинок ДФ, які сприяють їх диспергуванню по об'єму ДС. При цьому не лише підвищується ефективність теплообміну, але і може формуватися певний розподіл частинок ДФ за їх розмірами.

Однак, такий механізм диспергування ДФ, як і при використанні ультразвукової обробки, потребує детального вивчення внаслідок пов'язаних з ним наступних ризиків:

- 1) Існує можливість некерованого руйнування макромолекул, що призведе до стрімкого падіння величини ЕДВ дисперсної системи (ПМ).
- 2) Ускладнення технологічного процесу за рахунок використання системи охолодження та конденсації випарів вуглеводнів з низькою молекулярною масою.
- 3) Підвищення енергозатрат, пов'язаних з витратою теплової енергії на підтримання процесу кипіння ДС.

3.6.2.4. Диспергація полімерної ДФ шляхом екструзії ПМ.

Спираючись на практичний світовий досвід виробництва ПМ, слід зауважити, що для отримання однорідного ПМ зі стабільними властивостями є дуже важливою не лише стадія диспергування ДФ у ДС, а також і стадія гомогенізації отриманої фізико-хімічної системи. Стадія гомогенізації може здійснюватися, зокрема, за допомогою екструзії, що полягає у продавлюванні

під тиском 20-25 МПа суміші крізь кільцеві отвори діаметром 30-50 мкм гомогенізаторів різної конструкції [81]. Найбільш ефективними апаратами є клапанні і роторно-щілинні гомогенізатори, в яких суміш пропускається з великою швидкістю під тиском через малі регульовані зазори. При цьому утворюється потужний вихровий потік, у якому подрібнюються частинки ДФ [82, 83].

Широко поширені методи одноразової гомогенізації на заключній стадії виробництва ПМ з мильною ДФ. Однак в безперервних процесах успішно застосовують і багаторазову гомогенізацію на кожній технологічній стадії за рахунок циркуляції продукту через гомогенізований клапани при відносно низькому перепаді тиску, що виключає застосування спеціальних апаратів [84].

Таким чином, для виробництва ПМ з вторинної сировини, після диспергації полімерної ДФ у ДС, тобто на заключному етапі формування властивостей ПМ, отриману суміш, необхідно гомогенізувати шляхом її продавлювання крізь насадку з регульованими кільцевими отворами діаметром 35 мкм при температурі не вище 40 °С.

Підсумовуючи відзначимо, що при гомогенізації не лише подрібнюється ДФ, а й підвищується рівномірність її розподілу у ДС, що у свою чергу покращує колоїдну і механічну стабільність ПМ.

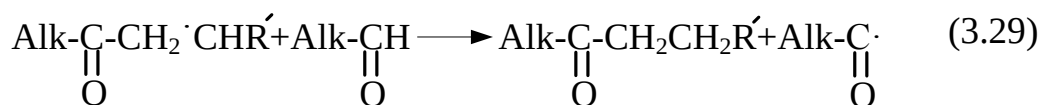
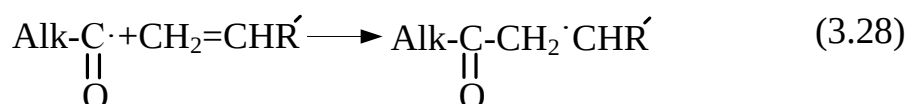
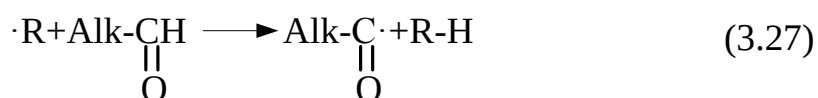
Але, незважаючи на позитивні моменти використання методу екструзії для досягнення мети цієї роботи, відзначимо, що цей метод характеризується високими витратами енергії, які пов'язані з подоланням спротиву суміші при продавлюванні її крізь отвори гомогенізатора. А у порівнянні з іншими методами диспергування ДФ він не дозволяє отримати частинки ДФ колоїдних розмірів, а тому, у даній роботі використовується лише у комплексі з іншими методами диспергування.

3.6.3. Розроблення теоретичних засад хімічної взаємодії ДС та полімерної ДФ.

Чи не визначально впливати на формування властивостей ПМ мають хімічні процеси, що ними повинні в тій чи іншій мірі супроводжуватися наведені вище процеси механічної деструкції полімерної ДФ. За нашими припущеннями, реакційноздатні продукти розпаду полімерів вступають до реакцій з компонентами ДС з утворенням цілого ряду нових сполук. Практично уся хімічна взаємодія протікає за ланцюговим вільно-радикальним механізмом.

Нижче, для прикладу, наведено загальний механізм хімічних реакцій радикалів – продуктів деструкції поліетилену та поліпропілену с різними кисеньвмісними сполуками та ненасиченими вуглеводнями ДС

Механізм взаємодії альдегідів, що містяться у ДС, з радикалами різної молекулярної маси та будови може бути репрезентована наступними чином:



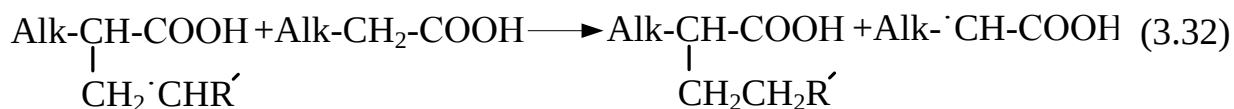
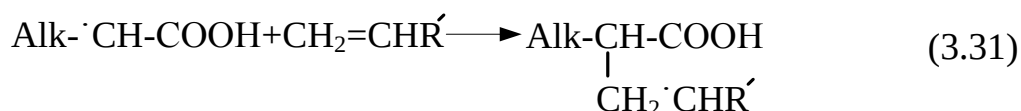
де R – суміш вуглеводневих радикалів C₂-C₇ для ПНТ, ПВТ та C₂-C₁₀ для ПП;

Alk – аліфатичні вуглеводневі радикали різної молекулярної маси та будови.

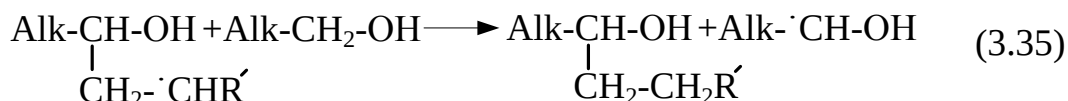
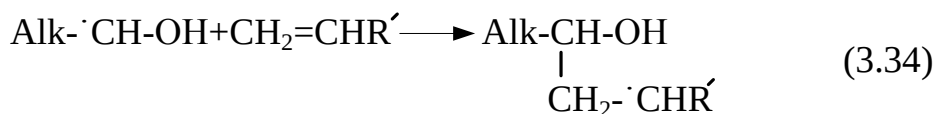
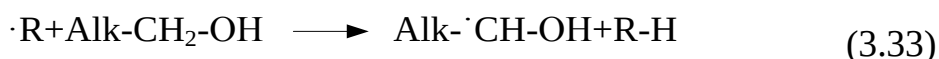
Початковий відрив формільного водню від молекул альдегідів призводить до появи ацильних радикалів. Подальше їх приєднання до ненасичених сполук є найвірогіднішим процесом з енергетичної точки зору

(внаслідок найсприятливішого розташування молекул), а тому усі подальші реакції легко протікають по ланцюговому механізму [17].

Механізм взаємодії аліфатичних кислот ДС з радикалами – продуктами деструкції полімерів представимо наступним чином:



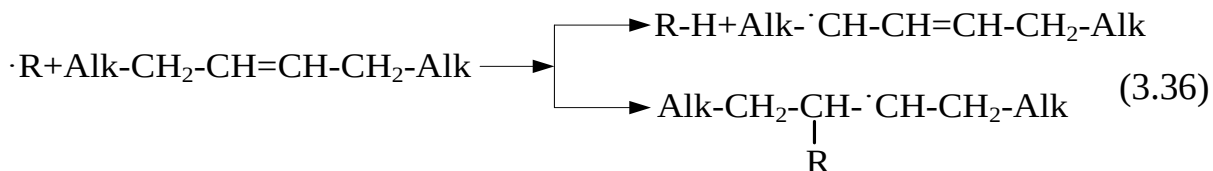
Ряд інших монофункціональних органічних молекул, наприклад спирти, прості ефіри, меркаптани, також здатні приєднуватися до олефінів з утворенням продуктів вільно-радикального алкілування. Дані реакції проходять спочатку по α -положенню до наявної функціональної групи, тому що атом водню найлегше відщеплюється з цього положення [17]. Наприклад, взаємодію первинних спиртів з радикалами можна представити у вигляді:



Взаємодія активних радикалів від деструкції ПП з ненасиченими вуглеводнями ДС на першій стадії може протікати за двома напрямками: шляхом відриву водню від α -метиленової групи та шляхом приєднання за місцем розпаду подвійного зв'язку. Підсумком загальних реакцій є

порушення регулярності будови полімерного ланцюга ПП і поява у реакційної суміші розгалужених макромолекул.

Механізм таких перетворень має наступний вигляд:



Наведені механізми найбільш імовірних хімічних реакцій показують, що внесення у ДС навіть незначних концентрацій ПНТ, ПВТ, ПП (4,0-8,0 % мас.), подальше їх нагрівання та диспергування має призводити до суттєвих змін групового хімічного складу системи.

У продуктах хімічних реакцій накопичуються насичені вуглеводні розвиненої структури, а також кисеньвмісні сполуки різної молекулярної маси, складу та будови. Саме ці сполуки схильні до хемосорбції на металевій поверхні, що призводить до утворення багатьох стійких хімічних зв'язків між ПМ та металевою поверхнею [85-87]. А це, у свою чергу, разом з певною рухливістю ДС (здатністю заповнювати мікропори на металевій поверхні) зумовлює поліпшення адгезійних властивостей ПМ.

Таким чином, результатом хімічної взаємодії між ДФ та ДС, які представлені вторинною сировиною, утворюється ПМ, яке за своїми властивостями (динамічної в'язкості, температури краплепадіння, температури сповзання, водостійкості та адгезійних властивостей), буде відповідати вимогам нормативно-технічної документації щодо ПМ.

3.6.4. Загальні принципи формування властивостей двохкомпонентних ПМ.

При формування властивостей будь-якого ПМ у загальному вигляді, можна виділити наступні підходи:

1) На базі запропонованих критеріїв здійснювати визначення відповідної сировини, яка завдяки своєму складу і властивостям буде зумовлювати потрібні властивості ПМ без додавання присадок;

2) Формування властивостей на стадії виробництва безпосередньо у технологічному процесі;

3) Поліпшення експлуатаційних властивостей товарних ПМ, шляхом додавання у них присадок.

Перші два підходи є найбільш раціональними, а тому перспективнішими. Вони пов'язані між собою і можуть розглядатися у єдиному комплексі. Додавання присадок є окремою технологічною операцією, яка може здійснюватися безпосередньо при змішуванні (диспергуванні) компонентів, а також шляхом додавання присадок до вже сформованих ПМ при встановленні невідповідності їх властивостей певним умовам експлуатації.

Слід відзначити, що присадки самі по собі мають значну вартість, їх введення до ПМ також пов'язано з певними виробничими затратами (нагрів, перемішування, необхідність проектування та технічного обслуговування системи подачі та дозованого вводу), тому цей підхід значно підвищує собівартість ПМ, хоча і має свої позитивні моменти.

Розглядаючи підхід формування певної структури на стадії виробництва ПМ, яке буде характеризуватися високою стабільністю, слід враховувати наступні моменти:

- для формування просторової структури ПМ кращими є частинки полімерної ДФ, які мають анізотричну форму і максимальне значення у відношенні довжини до діаметру та здатні утворювати міцну структурну сітку, в якій утримуються молекули ДС;

- частинки ДФ повинні мати колоїдний або близький до нього розмір, що сприятиме підвищенню стійкості системи до відстоювання ДФ;

- між ДС та ДФ повинне виникати взаємодія (фізична, хімічна або комбінована).

Враховуючи, наведену вище інформацію, запропонуємо схему спрямованого формування властивостей ПМ з вторинної сировини, структура якої наведена на рис. 3.9.

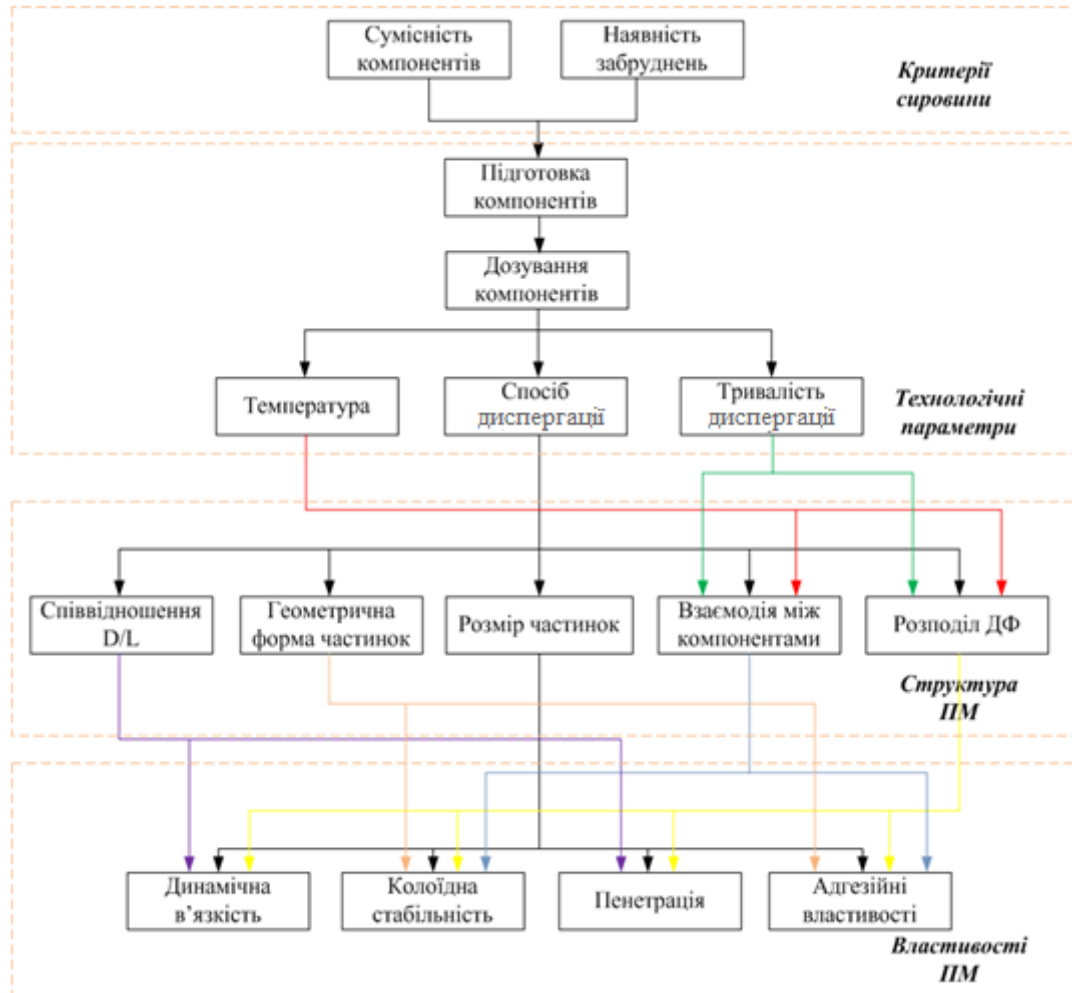


Рис. 3.9. Схема спрямованого формування властивостей ПМ з вторинної сировини

Запропонована система дозволяє формувати властивості кінцевого продукту (ПМ) під час проведення технологічного процесу виробництва, без додаткового поліпшення властивостей завдяки додаванню присадок, а лише за рахунок підбору сировини з певним потенціалом властивостей (критерії сировини) та формування необхідної структури і властивостей ПМ варіюванням технологічними параметрами.

Одним з ключових етапів у формуванні властивостей ПМ є попередня підготовка компонентів, яка включає у себе і їх очистку від небажаних

домішок, що вони ускладнюють проведення технологічного процесу виробництва та негативно впливають на властивості кінцевого продукту, і варіювання технологічними параметрами, зокрема підбором способу модифікації компонентів.

Процес модифікації полімерної ДФ шляхом її диспергування в об'ємі ДС дозволяє змінювати її властивості та значно підвищувати реакційну здатність, утворюючи з її частинки гіперрадикал, який взаємодіє з функціональними групами вуглеводнів ДС, що у свою чергу підвищує стабільність ПМ.

Сукупність показників, котрі у загальному вигляді визначають якість будь-якого ПМ, можна виразити у вигляді параметру якості мастила (ПЯМ), який буде мати наступний вигляд

$$\text{ПЯМ} = \sum_{i=1}^n x_i \quad (3.37)$$

де n – кількість методів, використовуваних для випробувань;

x_i – результат випробувань оливи по i -му методу, виражений в одиницях умовної шкали.

Отже, у запропонованій системі, для оцінки властивостей ПМ з номенклатури показників якості, наведених у ДСТУ 4310:2004, необхідно обрати ті показники, які залежать від структури ПМ, а не від кількості присадок, що додають у ПМ для поліпшення експлуатаційних властивостей. Такими показниками є ЕДВ, пенетрація, колоїдна стабільність та адгезійні властивості.

Колоїдна стабільність ПМ є одним з важливих показників, що характеризує здатність ПМ зберігати колоїдну структуру під впливом зовнішніх факторів. Так, між частинками полімерної ДФ в об'ємі ПМ знаходиться ДС, яка перешкоджає дії сил міжмолекулярної взаємодії, які призводять до витеснення ДС з об'єму ПМ. При накладенні зовнішнього

механічного навантаження відбувається посилення дії сил міжмолекулярної взаємодії, що призводить до підвищеного виділення ДС з об'єму ПМ. Також, інтенсифікації відділення ДС від ПМ сприяє і підвищена температура, при якій відбувається зниження в'язкості ДС. Запобігти цьому відділенню можна, підбираючи ДС з високими значеннями в'язкості або формуючи полімерною ДФ (вирішальне значення мають форма і розмір часточок ДФ та рівномірність її розподілу за об'ємом ПМ) певний каркас у якому утримується ДС. Крім того, зазначеної мети можна досягти за рахунок утворення хімічних зв'язків між полімерною ДФ і ДС.

Адгезійні властивості. Відомо, що адгезійні властивості ПМ, зумовлені наявністю у ній смолисто-асфальтенових речовин, що мають здатність адсорбуватися на металевій поверхні, утворюючи міцний шар, та властивостями ДС, насамперед її в'язкістю. При недостатній в'язкості ДС, остання не здатне ефективно утримуватися ДФ, і на протязі певного часу може спостерігатися відокремлення частки ДС від загального об'єму ПМ. Це відокремлення збільшується при дії різних сил, наприклад центробіжних, що виникають при застосуванні ПМ у вузлах швидкісного обертання. Протидіяти такому відокремленню можна модифікацією полімерної ДФ шляхом підвищення її дисперсності та рівномірності її розподілу по об'єму ПМ, що буде підвищувати дію сил хімічної (виникнення водневих зв'язків) і міжмолекулярної взаємодії (за рахунок сил Ван-Дер-Ваальсу) і як наслідок, сприяти підвищенню адгезії ПМ з металевою поверхнею а також значно розширить швидкісні діапазони його застосування.

ЕДВ і penetрація. Ці властивості ПМ є пов'язаними між собою і характеризують консистентність ПМ. Вони суттєво залежать як від в'язкості ДС, так і від структурного каркасу, котрий утворює полімерна ДФ. На формування останнього, у свою чергу, буде впливати концентрація полімерної ДФ, розмір її частинок, форма і рівномірність її розподілу за об'ємом ПМ. Чим міцніше утворена структура ПМ, тим більше вона чинить спротив зовнішньому механічному втручанню, і тим менше значення

пенетрації ПМ. У той же час, міцність цієї структури сприяє високим значенням ЕДВ ПМ.

3.7. Розробка теоретичних засад спрямованого формування властивостей однокомпонентних ПМ з вторинної сировини.

Отримання однокомпонентних ПМ можна віднести до найбільш перспективних технологій, які завдяки ряду позитивних моментів, у майбутньому мають усі можливості бути широко впровадженими у нафтохімічній промисловості.

Перевагами таких матеріалів і процесів їх отримання є:

- 1) Мінімальна кількість компонентів, що сприяє зниженню собівартості кінцевого продукту у порівнянні з двокомпонентними ПМ.
- 2) Спрощена технологія виробництва ПМ.
- 3) Гнучкість та високий ступень керованості технологічного процесу.
- 4) Високі експлуатаційні властивості отриманого продукту.
- 5) Зниження кількості шкідливих викидів та спрощення системи їх очищення.

Добитися таких переваг можна завдяки використанню полімерних (зокрема – вторинних) матеріалів у якості основної сировини для виробництва ПМ. Такі матеріали мають низьку вартість та великий потенціал властивостей.

У звичайному стані полімери, завдяки своїй молекулярній масі, знаходяться у твердому стані, тому для переведення їх у твердо-пластичний або пластичний стан необхідно знизити їх молекулярну масу. Це можливо, застосувавши до них технологію деструкції, яка зумовлює руйнування вуглеводневого ланцюга макромолекули, при чому шляхом створення умов для переважного протікання реакцій обриву ланцюга забезпечується

утворення продуктів з меншою молекулярною масою, ніж початкова сировина.

До найпоширеніших методів переробки полімерної сировини в продукти меншої середньої молекулярної маси, які можуть застосовуватися, як аналоги нафтопродуктів (паливно-змащувальних матеріалів) можна віднести процеси на основі термічної деструкції [88-91].

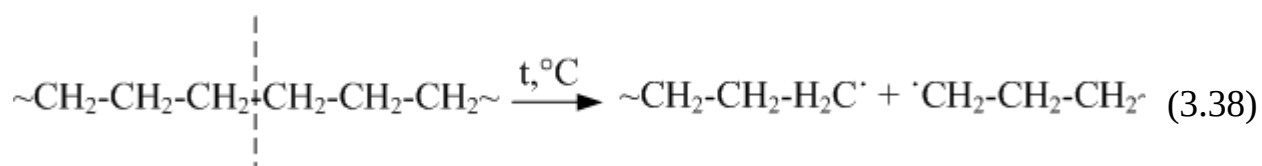
При термічній деструкції полімерів (ПВТ, ПНТ, ПП, ПС) спостерігається процес деполімеризації, тобто відщеплення мономеру [39-41, 59], котрий залежить від природи полімеру та його термостійкості. Цей процес супроводжується зниженням молекулярної маси полімеру, зміною його структури (з твердої до консистентної) у зв'язку з чим кінцевий продукт може набувати властивостей, які дозволять використовувати його у певних умовах експлуатації, як пластичне мастило.

3.7.1. Термічна деструкція поліолефінів.

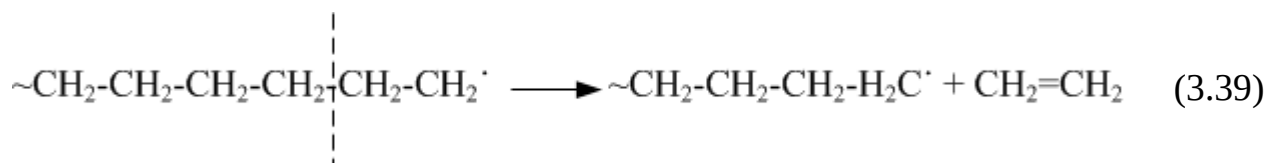
Розглядаючи поліолефінову сировину (поліетилени та поліпропілен), слід зазначити, що усі зв'язки С-С у молекулі, за винятком тих, що розташовані з країв ланцюга та у місцях розгалуження, володіють однаковою міцністю, і вірогідність їх термічного розпаду однакова, тобто процес розпаду носить хаотичний характер [92].

Механізм термічної деструкції полімерів [40, 41, 59, 92, 93] складається з наступних стадій: ініціювання; розпад макромолекулярного ланцюга; передача ланцюга та обрив ланцюга.

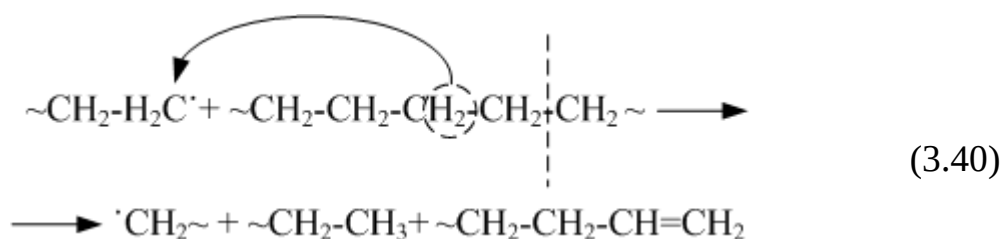
Ініціювання полягає у розриві зв'язку С-С та утворенні вільних радикалів:



Але цей механізм є справедливим лише для чистого полімеру. У випадку, коли використовується вторинна полімерна сировина, яка містить різні домішки, що можуть бути включені або у основний макромолекулярний ланцюг або у бокові групи, розпад макромолекулу полімеру відбуватиметься саме по цим, слабкішим зв'язкам. Розпад ланцюга закінчується утворенням мономеру по вільно радикальним кінцям ланцюгів:



Стадія передачі ланцюга може характеризуватися відривом атому водню іншого ланцюга вільним радикалом, або відривом атому водню з власного ланцюга. При цьому утворюються новий вільний радикал, насичена та не насичена група:



Завершальна стадія – це обрив ланцюга, котрий здійснюється шляхом рекомбінації кількох вільних радикалів, яка закінчується утворенням олігомеру меншої молекулярної маси.

Згідно з результатами досліджень, що були представлені у роботі [93], при кінцевій температурі термічної деструкції поліетилену (при залишковому тиску 10^{-5} мм.рт.ст.), яка дорівнює 380°C (час проведення деструкції 30 хв.), утворюється найменша кількість (1,7 %) фракції, що є леткою при 25°C та представлена мономерами (етаном, пропаном, бутаном, бутеном тощо). Загальний вихід широкої фракції продуктів деструкції складає 98,3 %, що є найбільшим у діапазоні температур термічної деструкції $335\text{--}450^\circ\text{C}$.

розпаду зв'язку C-C, що призводить до утворення вільних радикалів при деструкції поліпропілену спостерігається дуже рідко. У зв'язку з цим, вихід мономерів при термічній деструкції поліпропілену дещо вищий ніж при деструкції поліетиленів.

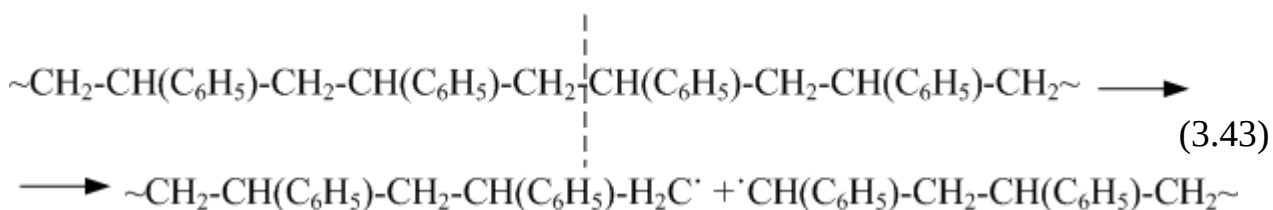
Для термічної деструкції поліпропілену кінцева температура деструкції, що відповідає максимальному виходові широкої фракції на рівні 88,7 % і мініимальному виходу фракції (11,3 %), яка є леткою при 25 °С, знаходиться на рівні 390-395 °С [93].

3.7.2. Термічна деструкція полістиролу.

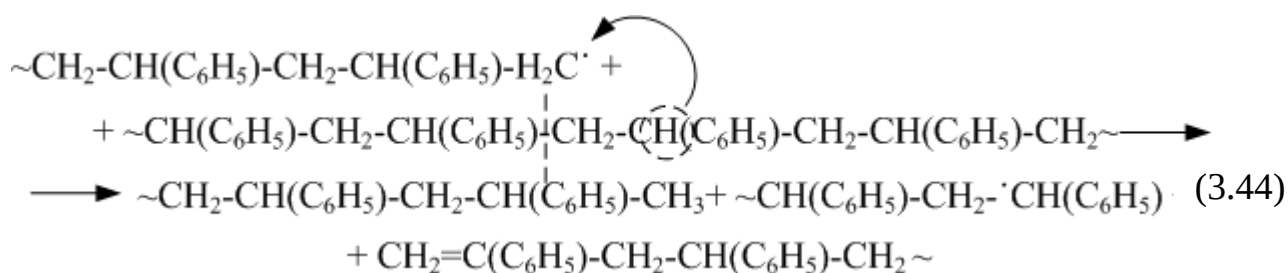
Продукти термічної деструкції полістиролу складаються з мономеру, димеру і тримеру. Ці сполуки відщеплюються від полімерного макромолекулярного ланцюга з вільними радикалами на кінцях. У деяких випадках має місце утворення фрагментів макромолекулярного полімерного ланцюга з одним насиченим та одним ненасиченим кінцем ланцюга у зв'язку з перенесенням атому водню.

Отже, реакції термічної деструкції полістиролу можуть проходити за наступним механізмом [93-96]:

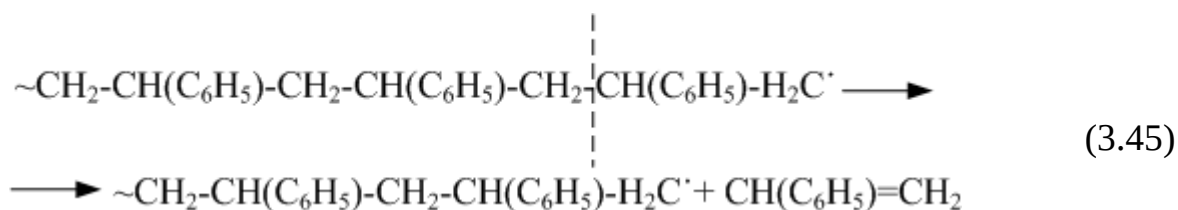
Розпад без переносу водню



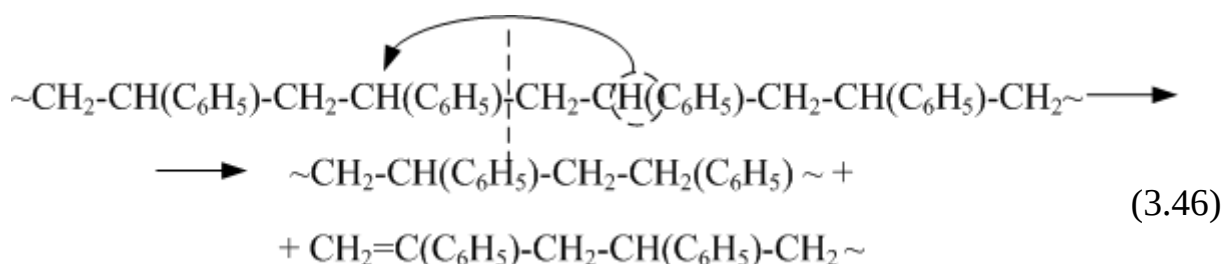
Будь-який з вільних радикалів здатний відщепити атом водню, що може зумовлювати новий розпад у полімерному ланцюгу (передача вільного радикалу) [92, 94, 96]:



В деяких випадках може спостерігатися ланцюговий розпад з утворенням мономеру:



Розпад, що супроводжується переносом водню:



В роботі [92] представлені результати проведення термічної деструкції поліпропілену в вакуумі у інтервалі температур 336-375 °С, згідно з якими максимальний вихід широкої фракції (63,2 %) і мінімальний вихід фракції (36,8 %), що є леткою при 25 °С, спостерігається при кінцевій температурі 339 °С, яку можна прийняти для проведення подальших досліджень.

Зважаючи на це, на нашу думку, у вітчизняних умовах, більш економічно-доцільним буде проведення термічної деструкції поліолефінової сировини при атмосферному тиску, при температурах нижчих за 340-395 °С, що у свою чергу, буде сприятиме отриманню більшої кількості продуктів з меншою молекулярною масою ніж вихідна сировина. Припустимо, що за своїми властивостями (температура сповзання та краплепадіння, адгезійні та

захисні властивості) продукти, отримані в таких умовах, будуть відповідати вимогам, які висуваються нормативною документацією до ПМ.

3.7.3. Розробка критерію вибору фракцій термічної деструкції полімерів при їх застосуванні у якості ПМ.

В технічній літературі практично відсутні данні щодо проведення термічної деструкції полімерів при атмосферному тиску, але ця маловивчена галузь прикладних досліджень представляє для нас особливий інтерес. При проведенні термічної деструкції при атмосферному тиску наведена вище кількість продуктів деструкції буде зміщуватися у бік утворення більшої кількості фракції, що є легкою при 25 °С, а отримана широка фракція буде мати меншу середню молекулярну масу, ніж така ж фракція, отримана в умовах вакууму. Однак, поряд з цим, при реалізації термічної деструкції полімерів при атмосферному тиску можна значно підвищити енергоефективність процесів отримання аналогів нафтопродуктів та знизити їх собівартість за рахунок спрощення технологічної схеми процесу, зменшення енергозатрат, пов'язаних з утворенням вакууму та отримання додаткової кількості легких фракцій, які можуть використовуватися у якості компонентів моторних палив, або як самостійне технологічне паливо.

Припустимо, отримана широка фракція термічної деструкції поліетиленів при атмосферному тиску, яка буде мати температуру початку кипіння >25 °С, за своїми властивостями буде ближче до палива, ніж до змащувального матеріалу. Тоді, для отримання змащувального матеріалу з її складу методом дистиляції (ректифікації) необхідно видалити більш висококиплячу фракцію, яка після охолодження і конденсації за своїми властивостями, у першу чергу за консистенцією ($X_{\text{п}}, \text{мм} \times 10^{-1}$) та температурою краплепадиння ($t_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$), може бути використана, як ПМ.

При цьому, у якості основного критерію, яким можна керуватися при виборі тієї або іншої фракції, можна рекомендувати показник температури

початку кипіння фракції ($t_{п.к.}$, °C). Цим показником можна обмежувати наявність у фракції вуглеводнів, які мають негативний вплив на бажані властивості кінцевого продукту.

Отже, на практиці, для підбору фракцій з заданими властивостями, пропонуємо використовувати наступні залежності:

$$X_{п} = f(t_{пк}) \quad (3.47)$$

$$t_{кр} = f(t_{пк}) \quad (3.48)$$

Так, збільшення величини ($t_{п.к.}$, °C) повинне сприяти зменшенню величини показника ($X_{п}$, мм $\times 10^{-1}$). При цьому буде спостерігатися перехід за консистенцією отриманих ПМ від м'яких до напівтвердих або твердих, що значно розширюватиме діапазон умов їх застосування. Що стосується показника ($t_{кр}$, °C), то його величина буде також збільшуватися зі збільшенням величини ($t_{п.к.}$, °C), що у свою чергу підвищує верхню межу температурного діапазону застосування ПМ.

Але при збільшенні величини показника ($t_{п.к.}$, °C) буде неодмінно спостерігатися зменшення масового виходу (m , %) кінцевого продукту (ПМ), який є одним з найважливіших техніко-економічних показників виробництва.

Отже економічна доцільність отримання будь-якого однокомпонентного ПМ шляхом термічної деструкції полімеру буде визначатися співвідношенням його якості, вираженої або одиничним показником, або їх сукупністю до масового виходу (m , %).

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.

1. У виробництві пластичних мастил в якості дисперсійного середовища (нафтових дистилятних фракцій і товарних олив нафтового походження) та дисперсної фази (металевих мил), які мають високу вартість, завдяки їх позитивному потенціалу властивостей, можна використовувати вторинну сировину – промислові (відпрацьовані нафтопродукти) та побутові відходи (відпрацьовані полімерні вироби). Такий підхід, з одного боку, дозволить поліпшити екологічну ситуацію в Україні, з іншого – задовольнити попит, за рахунок отримати більш дешевих пластичних мастил з певним рівнем якості, які можуть конкурувати з закордонними аналогами.

2. Відпрацьовані змащувальні оливи, в залежності від умов застосування, у своєму складі, містять забруднюючі домішки (воду, механічні домішки та легкі фракції) та продукти окислення вуглеводнів (смолісто-асфальтенові речовини, органічні кислоти). Перші є баластом, який ускладнює процес виробництва пластичних мастил та погіршують експлуатаційні властивості кінцевого продукту. Інші – можна розглядати у пластичних мастилах, як антиокислювальні, протизносні та антикорозійні присадки, що значно знижує кількість свіжих присадок, котрі вводяться у мастила для досягнення певного рівня експлуатаційних властивостей. Отже, метод підготовки дисперсійного середовища необхідно визначати, керуючись принципом максимального збереження загального потенціалу присадок.

3. Запропоновано алгоритм, який можна використовувати при визначенні основних компонентів (дисперсійного середовища та дисперсної фази), що може стати основою для розробки певного комп'ютерного забезпечення – частини загальної системи автоматичного керування технологічним процесом. Алгоритм визначення дисперсійного середовища доцільно базувати на таких показниках, як вміст води (x_{H_2O}), вуглеводневих фракцій з температурою кипіння до $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($x_{вф}$) та механічних домішок ($x_{мд}$). Від цього буде залежати апаратне оформлення вузла підготовки. В свою

чергу, алгоритм визначення полімерної дисперсної фази включає у себе визначення температури її плавлення, максимальне значення якої буде визначати температурні діапазони, при яких, необхідно диспергувати дисперсну фазу у дисперсійному середовищі та умови застосування отриманих пластичних мастил.

4. Вперше теорію гіперрадікалізації при термо-механічній молекулярній деструкції частинок дисперсної фази застосовано для визначення типів матеріалів придатних для використання у якості дисперсної фази пластичних мастил а також розробки технологічних засад процесів отримання пластичних мастил. Зокрема, визначено придатність полімерних матеріалів типу ПНТ, ПВТ та ПП для отримання стійких композитів на основі вуглеводневого дисперсійного середовища мінеральної та синтетичної природи.

5. Сформульовано теоретичні засади різних способів диспергування полімерної дисперсної фази. Обрано способи, при яких відбувається зміна властивостей загущувача та значно підвищується реакційна здатність завдяки утворенню з кожної частки дисперсної фази гіперрадикалу, який взаємодіє з функціональними групами вуглеводнів дисперсійного середовища. Це, в свою чергу, має сприяти підвищенню стабільності пластичного мастила.

6. Виконано порівняльний теоретичний аналіз механізмів фізичних процесів і хімічних реакцій, що протікають при обробці вихідних матеріалів, обґрунтовано обраних для виконання цієї роботи, шляхом диспергування полімерної дисперсної фази з використанням механічних перемішуючих пристроїв, використання ультразвукового диспергування, диспергування шляхом кип'ятіння дисперсійного середовища та екструзії. Показано певні переваги першого методу, але для остаточного висновку необхідно виконання спеціальних досліджень.

7. Розглянуто теоретичні засади отримання однокомпонентних пластичних мастил з полімерних матеріалів (зокрема вторинних) шляхом їх термічної деструкції при атмосферному тиску. Узагальнено хімічні

механізми термодеструкції різних полімерних матеріалів залежно від їх хімічного складу.

8. В якості основного критерію, яким можна керуватися при виборі тієї або іншої фракції, що отримана шляхом термодеструкції полімерних матеріалів, доцільно рекомендувати показник температури початку кипіння фракції. Цей показник дозволяє обмежувати наявність у фракції вуглеводнів, які мають негативний вплив на бажані властивості кінцевого продукту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 3.

1. Grigorov Andrey. The prospects of obtaining plastic greases from secondary hydrocarbon raw material / Andrey Grigorov, Oleg I. Zelenskii, Alexey V. Sytnik // Petroleum & Coal journal. – 2018. – Volume 60.– Issue 5. – pp. 879–883.
2. Межгосударственный стандарт ГОСТ 30772 – 2001 «Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Термины и определения». Дата введения 2002-07-01.
3. Stephen J. Miller. Conversion of Waste Plastic to Lubricating Base Oil / J. Miller Stephen, Shah Naresh, P. Huffman Gerald // Energy Fuels. – 2005. – Vol.19. – №4. – pp. 1580–1586.
4. Aseem Rajvanshi. Lubricating Grease from Waste Cooking Oil and Waste Motor Sludge / Rajvanshi Aseem, Pankaj Kumar Pandey // International Journal of Chemical and Molecular Engineering. – 2016. – Vol.10. – №9. – pp. 1220–1223.
5. Siti Kholijah A.M. Production of High Temperature Grease from Waste Lubricant Sludge and Silicone Oil / A.M. Siti Kholijah, S.L. Cheryl Yeung , S. Sazwani, R.M. Yunus // Journal of Applied Sciences. – 2012. – Vol. 12. – Issue 11. – pp. 1171–1175.
6. ДСТУ 4310:2004 «Мастила. Номенклатура показників якості». - Київ.: ДЕРЖСПОЖИВСТАНДАРТ УКРАЇНИ. Дата введення 2005-07-01.
7. Фомин В.М. Радикально-цепное окисление органических соединений и его торможение ингибиторами фенольного типа: [Электронное учебное пособие] / В.М. Фомин. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 37с.
8. Ерошкин Н.А. Особенности окисления смазочных масел / Н.А. Ерошкин // «Наука без границ». – 2016. – №5(5). – С.58–62.

9. Остріков В.В. Фізико-хімічні процеси «старіння» моторних олив і способи їхнього вповільнення / В.В. Остріков, Н.Н. Тупотилов // Збірник доповідей Рос. акад. з-х. наук. – 2004. – №2. – С. 47–52.

10. Термоокислительная стабильность трансмиссионных масел: монография / Б.И. Ковальский, Ю.Н. Безбородов, Л.А. Фельдман, Н.Н. Малышева. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2011. – 150 с.

11. Eunok C. Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation / C. Eunok, B. David // Department of Food Science and Technology, The Ohio State Univ. – 2006. – Vol. 5. – pp.170–172.

12. Безбородов Ю.Н. Методы контроля и диагностики эксплуатационных свойств смазочных материалов по параметрам термоокислительной стабильности и температурной стойкости: [Электронный ресурс] / Ю.Н. Безбородов, Б. И. Ковальский, Н. Н. Малышева, А. Н. Сокольников, Е. Г. Мальцева. - Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2011. – 366 с.

13. Трение, износ и смазка (трибология и триботехника) / Под общ. ред. Чичинадзе А. – М.: Машиностроение, 2003. – 576с.

14. Царёв О. А. Смазочные материалы : учебное пособие / О.А. Царёв, В.В. Зезюля. – М. : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2013. – 88 с.

15. Джерихов В.Б. Автомобильные эксплуатационные материалы. Часть II. Масла и смазки / В.Б. Джерихов. Джерихов С-Петербург: ГАСУ, 2009. – 225 с.

16. Караулов А.К. Автомобильные масла. Моторные и трансмиссионные. Ассортимент и применение: [Справочник] / А.К. Караулов, Н.Н. Худолий. – К.: Журнал «Радуга», 2000. – 436 с.

17. Кери Ф. Углубленный курс органической химии / Ф. Кери, Р. Сандберг. – М.: Химия, 1981.–Том 1.– 517с.

18. Фукс И.Г. Основы химмотологии / И.Г. Фукс, В.Г. Спиркин, Т.Н. Шабалина. – М.: Нефть и газ, 2004. – 280с.

19. Кравцова Е.Г. Влияние сталей на процессы окисления и триботехнические свойства смазочных масел : [Электронный ресурс] / Е.Г. Кравцова, А.А. Метелица. – Красноярск : СФУ, 2015. – 144 с.
20. Сафонов, А.С. Химмотология горюче-смазочных материалов / А. С. Сафонов, А. И. Ушаков, В. В. Гришин – СПб. : НПИКЦ, 2007. – 488 с.
21. Венцель Е.С. Поліпшення якості й підвищення термінів служби нафтових олив / Е.С. Венцель, С.Г. Жалкин, Н.И. Данько. – Харків: Укргажт, 2003. – 168с.
22. Критерии старения рабочей жидкости гидравлического привода станков в процессе эксплуатации / Н.Н. Трушин, А.А. Чиликин // Известия ТулГУ. Технические науки. – 2014. – Вып. 11. – Ч. 2. – С. 536–545.
23. Гур'янов, Ю. А. Показники якості працюючих моторних олив і методи їхнього визначення / Ю.А. Гур'янов // Автомобільна промисловість. – 2005. – №10. – С.20-23.
24. Grigorov Andrey. Selecting features of motor oils for the facilities operation in abnormal conditions / Andrey Grigorov, Irina A. Turkoman, Oleg I. Zelenskii, Elena Yu. Spirina // Petroleum & Coal journal. – 2018. – Volume 60. – Issue 3. – pp. 453–457.
25. Головченко А. О. Защитная эффективность масляных составов с цинковым и углеродными наполнителями / А.О. Головченко // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Специальность 05.17.03. – 2011. – 150 с.
26. Скобельцин А.С. Использование отработанных моторных масел в качестве компонента дисперсионной среды пластичных смазок / А.С. Скобельцин // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Специальность 05.17.07. – 2006. – 133 с.
27. Яхьяев Н.Я. Влияние смазочных композиций на износостойкость высоконагруженных узлов трения судовых дизелей / Н.Я. Яхьяев, Ш.Д. Батырмурзаев, Ж.Б. Бегов, А.Ш. Батырмурзаев // Вестник ДГТУ. Технические науки. – 2007. – №13. – С. 66–68.

28. Заиков Г.Е. Старение и стабилизация полимеров / Г.Е. Заиков // Успехи химии. – 1991. – №60(10). – С.2220–2249.

29. Шибырин Е.В. Полимеры, способные разлагаться под влиянием факторов окружающей среды (обзор) / Е.В. Шибырин, П.В. Замотаев, В.П. Кухар // Экотехнология и ресурсосбережение. – 2002. – №2. – С. 53–60.

30. Шестопалов А.В. Изучение процессов старения полимеров с различной степенью неопределенности / А.В. Шестопалов // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Специальность 05.17.06. – 2011. – 220 с.

31. Григоров А.Б. Інформативність показників якості компресорних змащувальних олиф / А.Б. Григоров, О.В. Богоявленська // Питання хімії та хімічної технології. – 2018. - №1. – С. 67-71.

32. Жорник В.И. Взаимосвязь структуры дисперсной фазы пластичных смазок с их механической стабильностью / В.И. Жорник, А.В. Ивахник, В.П. Ивахник, М.А. Бухтилова // Актуальные вопросы машиноведения. – 2016. – Т.5. – С. 341-345.

33. Джамалов А.А. Физико-химические основы комплексного использования вторичных ресурсов производства хлопкового масла и совместимости пластичных смазок / А.А. Джамалов // Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Специальность 02.00.04. – 2007. – 404 с.

34. Анисимова А.А. Исследование влияния добавок на свойства сульфонатных пластичных смазок / А.А. Анисимова // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Специальность 05.17.07. – 2018. – 170 с.

35. Сафонов В.В. Наноструктурные материалы в качестве компонентов смазочных композиций / В.В. Сафонов В.В. – Саратов: СГАУ, 2006. – 324 с.

36. Кобилянський Є.В. Основи нанотехнологій мастильних матеріалів / Є.В. Кобилянський, Ю.Л. Іщук, М.А. Альтшулер // Катализ и нефтехимия. – 2005. – №13. – С. 1–8.

37. Ищюк Ю.Л. Состав, структура и свойства пластичных смазок / Ю.Л. Ищюк. – Киев: Наукова думка, 1996. – 512 с.
38. Манг Т. Смазки. Производство, применение, свойства: [Справочник] / Пер. с англ. под ред. В.М. Школьников. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. – 944 с.
39. Сутягин В.М. Химия и физика полимеров: [Учебное пособие] / В.М. Сутягин, Л.И. Бондалетова. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 208 с.
40. Зуев В.В. Физика и химия полимеров : [Учебное пособие] / В.В. Зуев, М.В. Успенская, А.О. Олехнович. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2010. – 45 с.
41. Тагер А.А. Физикохимия полимеров / А.А. Тагер. – М.: Химия, 2007. – 378с.
42. Белокопытов С.В. Влияние отрицательных температур на процессы в смазочных системах поршневых двигателей наземного транспорта / С.В. Белокопытов // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Специальность 05.04.02. – 2017. – 148 с.
43. Куцев А.В. Повышение эффективности действия моюще-диспергирующих присадок в моторных маслах / А.В. Куцев // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Специальность 05.17.07. – 2010. – 177 с.
44. Исследование механической деструкции полиизобутилена в составе защитной жидкости для баков-аккумуляторов энергетических предприятий / И.Р. Татур, Д.Н. Шеронов, Д.В. Шарафутдинова, Ю.С. Беломестнова, А.В. Леонтьев, В.Г. Спиркин // Технологии нефти и газа. – 2016. – №6(107). – С. 8–11.
45. Шихалев И.Н. Обоснование параметров и характеристик процесса приготовления пластичных смазок на основе отработанных моторных масел для их использования в сельскохозяйственной технике / И.Н. Шихалев // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Специальность 05.20.03. – 2016. – 220 с.

46. Корнев А.Ю. Получение пластичных смазок на основе отработанных масел / А.Ю. Корнев, И.Н. Шихалев, В.В. Остриков // Наука в центральной России. – 2013. – С. 227–228.

47. Глазков В.Ф. Отработанные моторные масла и их восстановление с целью повторного использования / В.Ф. Глазков // Энергосберегающие технологии механизации сельского хозяйства, Самара. Изд-во СГСХА. – 1998. – С. 84-88.

48. Евдокимов А.Ю. Вторичная переработка отработанных масел за рубежом / А.Ю. Евдокимов, М.И. Фалькович // Химия и технология топлив и масел. – 1988. – №10. – С. 42–45.

49. Пат. №2061741 РФ, МПК8 C10M175/02, B01D36/00. Способ регенерации отработанных смазочных масел / О.А. Меркулов, В.Л. Жеребцов, Т.В. Тимофеева, М.М. Пеганова; заявитель и патентообладатель О.А. Меркулов, В.Л. Жеребцов. Опубликовано 10.06.1996. – Бюл. № 1.

50. Re-refining used automotive lubricating oil: Patent №3919076 USA / E. Louis, T. Edward. Filed December 12, 1974.

51. Пат. №2186096 РФ, МПК8 C10M175/02, B01D36/00. Способ регенерации отработанных моторных масел и установка для его осуществления: / К.В. Таланин, А.К. Таланин, Е.К. Таланин, В.А. Семиколенов; заявитель и патентообладатель К.В. Таланин, А.К. Таланин, Е.К. Таланин, В.А. Семиколенов. Опубликовано 27.07.2002. – Бюл. № 3.

52. Покровская С.В. Применение регенерированного отработанного моторного масла и органического отгона шлама в производстве мыльных и углеводородных пластичных смазок / С.В. Покровская, Ю.А. Булавка, А.И. Богданович, А.В. Зубова // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В, Промышленность. Прикладные науки : научно-теоретический журнал.- Новополоцк. – 2012. – № 11. – С. 104–108.

53. Сухарева К.В. Механохимическая галоидная модификация эластомеров и эластомерных материалов в растворе галогенсодержащего углеводорода / К.В. Сухарева // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Специальность 02.00.06. – 2018. – 139 с.

54. Догадкин Б.А. Химия эластомеров / Б.А. Догадкин. – М.: Химия, 1981. – 376 с.

55. Химические реакции полимеров: [Учеб. пособие] / С.Я. Карасёва, В.С. Саркисова, Ю.А. Дружинина. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 125 с.

56. Билибин А.Ю. Деструкция полимеров, ее роль в природе и современных медицинских технологиях / А.Ю. Билибин, И.М. Зорин // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – №2. – С. 151–165.

57. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения / Ю.Д. Семчиков. – М. : Академия, 2008. – 560 с

58. Сурков В.Г. Влияние условий механического воздействия на изменение состава парафинов нефти / В.Г. Сурков, А.К. Головкин, М.В. Можайская // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 148–152.

59. Барабаш В.М. Проблемы и тенденции развития теории и практики перемешивания жидких сред / В.М. Барабаш, В.И. Бегичев, М.А. Белевицкая, Н.Н. Смирнов // Теоретические основы химической технологии. – 2007. – Т. 41. – № 2. – С.140–147.

60. Карпушкин, С.В. Расчёты и выбор механических перемешивающих устройств вертикальных емкостных аппаратов : [Учебное пособие] / С.В. Карпушкин, М.Н. Краснянский, А.Б. Борисенко. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2009. – 168 с.

61. Патмаева Ю.В. Производство смазок: технологические решения / Ю.В. Патмаева, Ф.Р. Гариева // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 1. – С.333–335.

62. Глаголев К.В. Физическая термодинаміка / К.В. Глаголев, А.Н. Морозов – М.: МГТУ, 2004. – 272 с
63. Аристов В.М. Влияние релаксационных явлений на физические свойства полимерных материалов / В.М. Аристов, Е.П. Аристова // Пластические массы. – 2017. – № 5–6. – С. 3–6.
64. Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов : [Учебное пособие] / В.Е. Галыгин, Г.С. Баронин, В.П. Таров, Д.О. Завражин. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 180 с.
65. Гуняев Г.М. Влияние ультразвуковой обработки на прочностные свойства композиционных полимерных материалов /Г.М. Гуняев и др. // Пластические массы. – 2003. – №10. – С. 15–16.
66. Гончаров В.Д. Применение технологического ультразвука для производства ультрадисперсных материалов / В. Д. Гончаров, А.А. Новик // Известия СПб ГЭТУ «ЛЭТИ». – 2013. – №5. – С. 98–103.
67. Маргулис М.А. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях) : [Учебное пособие] / М.А. Маргулис. – М.: Высшая школа, 1984. – 272 с.
68. Сиротюк М.Г. Акустическая кавитация / М.Г. Сиротюк. – М.: Наука, 2008. – 271 с.
69. Пивоварова Н.А. О свойствах и строении нефтяных дисперсных систем / Н.А. Пивоварова и др. // Вестник Алтайского гос. тех. ун-та. – 2008. – №6. –С. 138-143.
70. Луговский А.Ф. Опыт озвучивания ультразвуковыми колебаниями нефти и нефтепродуктов / А.Ф.Луговский, В.П. Киселев В.П., С.И. Маруссий // Вісник національного технічного університету «Київського політехнічного інституту». – 2011. – №62. – С. 36–40.
71. Кравченко О.В. Физико-химические преобразования углеводородных соединений с использованием новых кавитационных

устройств /О.В. Кравченко // Авиационная космическая техника и технология. – 2007. – №1(37). – С. 65–69.

72. Мамедова П.Ш. Разработка и исследование эффективной смазочно-охлаждающей жидкости для механической обработки металлов / П.Ш. Мамедова // Нефтегазовое дело. Электронный научный журнал. – 2002. – Вып. №1. – С.12-16.

73. Кузнецов С.А. Получение и свойства многофункциональных тритионовых присадок / С.А. Кузнецов, С.Г. Иванова, Н.И. Кольцов // Вестник Чувашского университета. Естественные и технические науки. – 2009. – № 2. – С. 48–51.

74. Трансмиссионные масла. Пластичные смазки. / Р. Балтенас, А. С. Сафонов, А. И. Ушаков, В. Шергалис. – СПб.: ООО «Изд-во ДНК», 2001. – 208 с.

75. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А.М. Кулиев. – Л.: Химия, 1985. – 312 с.

76. Shedid, A. An ultrasonic irradiation technique for treatment of asphaltenes deposition / A. Shedid // Journal of petroleum science and engineering. – 2004. – № 42. – P. 57–70.

77. Najafi, I. Asphaltene flocculation inhibition with ultrasonic wave radiation: a detailed experimental study of the governing mechanisms / I. Najafi, M. Amani // Advances in petroleum exploration and development. – 2011. – V. 2, № 2. – pp. 32–36.

78. Несис Е.И. Кипение жидкостей / Е.И. Несис. – М.: Наука, 1973. – 280 с.

79. Розенцвайг А.К. Пузырьковый режим кипения эмульсии с высококипящей дисперсной фазой вдали от поверхности нагрева / А.К. Розенцвайг, Ч.С. Страшинский // Инновационная наука. – 2016. – №10(2). – С. 99–103.

80. Побережский С.Ю. Определение температур гомогенной нуклеации жидкостей / С.Ю. Побережский, Д.С. Симанков //Современные проблемы

науки и образования. – 2012. – № 6. URL: <http://science-education.ru/ru/article/view?id=7923>.

81. Фукс И.Г. Состав, свойства и производство пластичных смазок / И.Г. Фукс, С.Б. Шибряев. – М.: Государственная академия нефти и газа им. И. М. Губкина, 1992. – 153 с.

82. Пластичные смазки для машин лесного комплекса : методические указания по дисциплине "Сервисное обслуживание и техническая эксплуатация лесопромышленного оборудования" для студентов специальностей 1-36 05 01 "Машины и оборудование лесного комплекса", 1-46 01 01 "Лесоинженерное дело" / [сост.: В. А. Симанович, В. А. Демидов, С. Е. Арико]. – Минск : БГТУ, 2011. – 90с.

83. Основы химмотологии. Химмотология в нефтегазовом деле : [Учебное пособие] / И.Г. Фукс, В.Г. Спиркин, Т.Н. Шабалина. – М.: ФГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2004. – 280 с.

84. Технология производства смазочных масел и спецпродуктов : [Учебное пособие] / В.А. Тыщенко, И.А. Агафонов, А.А. Пимерзин, Н.Н.Томина, С.А. Антонов, Е.О. Жилкина. – Самара, СамГТУ, 2013. – 235 с.

85. Богданова Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов / Ю.Г. Богданова. – Москва: Издво Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 2010. – 68 с.

86. Полимерные композиционные материалы / С.Л. Баженов, А.А. Берлин, А.А. Кульков, В.Г. Ошмян. – Из-во. «Интеллект», 2010. – 352 с.

87. Мокина А.А. Основы адгезии полимеров / А.А. Мокина // MASTER`S JOURNAL. – 2016. – №1. – С.84–88.

88. Пат. 2110535 Россия, МПК 6 С 08 J 11/04. Способ переработки органических промышленных и бытовых полимерных отходов / В.В. Платонов; заявитель и патентообладатель ООО «Экодест» . Опубликовано 10.05.98. – Бюл.№2.

89. Галиахметов Р.Н., Судакова О.М. Способ получения топлива из отходов полиэтилена // Переработка углеводородного сырья. Комплексные

решения: материалы всерос. научн. конф., / Самар. гос. универ. – Самара, 2016. – Ч.2. – С. 249–250.

90. Brajendra K.Sharma, Bryan R.Moserb, Karl E.Vermillionb, Kenneth M.Dollb, Nandakishore Rajagopalan. Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste plastic grocery bags // Fuel Processing Technology. – 2014. – Volume 122. – pp. 79–90.

91. Mochamad Syamsiro, Harwin Saptoadi, Tinton Norsujianto, Putri Noviasri, Shuo Cheng, Zainal Alimuddin, Kunio Yoshikawa. Fuel Oil Production from Municipal Plastic Wastes in Sequential Pyrolysis and Catalytic Reforming Reactors // Energy Procedia. – 2014. – Volume 47. – pp. 180–188.

92. Суберляк О.В. Основы хімії полімерів : [Навчальний посібник] / О.В. Суберляк, Є.І. Сембай. – Львів: вид-во НУ «Львівська політехніка», 2005. – 240 с

93. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров / Пер. с англ. под ред. С. Р. Рафикова. – М.: Мир, 1967. – 328 с.

94. Суберляк О. В. Теоретичні основи хімії та технології полімерів: [Навчальний посібник] / О.В. Суберляк, В.Й. Скорохода, Н.Б. Семенюк. – Львів : вид-во Львівської політехніки, 2014. – 336 с.

95. Захарченко М.І. Хімія полімерів : [Навчальний посібник] / М.І. Захар ченко, В.В. Середенко, І.М. Тараненко. – Х.: Нац. аерокосм. ун-т «Харк. авіац. ін-т», 2008. – 234с.

96. Химические реакции полимеров: [Учебно-методическое пособие] / Е.М. Березина, Г.И. Волкова, В.М. Манжай, Л.С. Кучевская. – Томск: Томский государственный университет, 2010. – 160 с.

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ ТА РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ЗАСАД ОТРИМАННЯ З НЕЇ ПМ.

4.1. Розробка технології виробництва і дослідження властивостей двокомпонентних ПМ з вторинної сировини

4.1.1. Термічна стійкість ДС.

Від термічної стійкості ДС залежать температурні інтервали здійснення технологічних операцій при виробництві ПМ, а також хімічний склад цільових продуктів та їх властивості.

Термічна стійкість сировини зумовлює і утворення у технологічному обладнанні різних побічних продуктів і шкідливих викидів. Перші – в залежності від кількості, направляються на переробку або безпосередньо застосовуються у якості технологічного палива, для отримання теплової енергії. Другі – підлягають обов’язковій утилізації.

Для вивчення термічної стійкості ВЗО, груп №№1-4 (див. РОЗДІЛ 2), нами проводилися дослідження в діапазоні температур (тобр) до 230 °С [1]. Ця температура була взята за максимальну, оскільки у деяких випадках, в залежності від групового хімічного складу, при цій температурі спостерігається термічна деструкція ВЗО [2 5].

При нагріванні ВЗО до 200 °С (див. рис 4.1), що відповідає області I спостерігається поступова втрата маси (m, %) оливи, що адекватно описується лінійним рівнянням регресії (див. табл. 4.1.). Це пов’язано з випаровуванням домішок (вода і легкі вуглеводневі фракції), які можуть накопичуватися в процесі експлуатації змащувальних олив, їх подальшому зберіганні і транспортуванні.

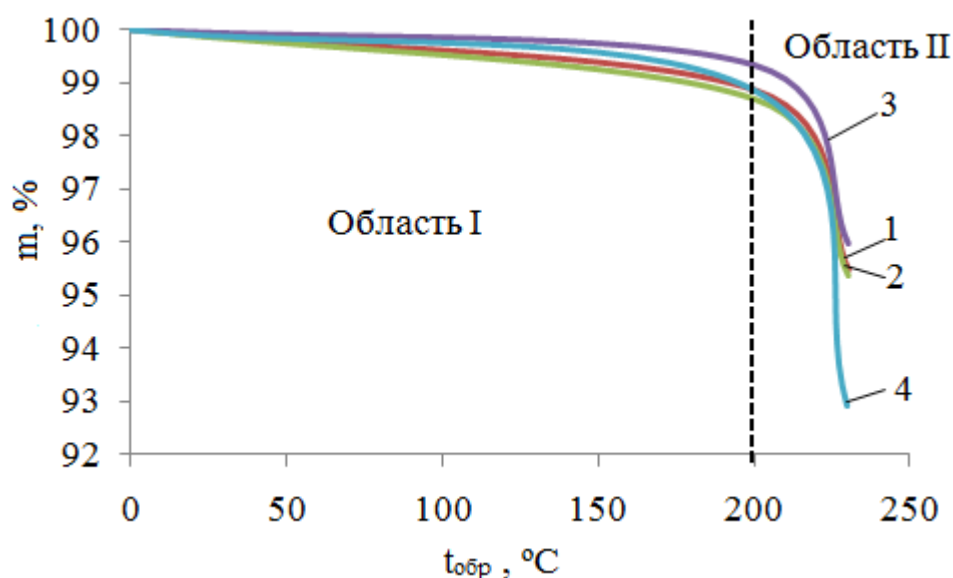


Рис. 4.1. Залежність m ВЗО від $t_{\text{обр}}$: 1 – Група №1;
2 – Група №2; 3 – Група №3; 4 – Група №4

При $t_{\text{обр}} > 200$ °C, область II, спостерігається більш значна втрата маси (m , %) ВЗО, що адекватно описується квадратичним рівнянням регресії (див. табл. 4.1.).

Отримана інформація свідчить про початок деструкційних процесів, що відбуваються з вуглеводнями ВЗО, які будуть поглибитися з ростом температури.

Таблиця 4.1

Рівняння регресії для різних областей залежності
 m ВЗО від $t_{\text{обр}}$

Номер групи	Область I		Область II	
	Рівняння	R^2	Рівняння	R^2
№1	$m = -0,0059 \times t_{\text{обр}} + 100$	0,9413	$m = -0,0016 \times t_{\text{обр}}^2 + 0,561 \times t_{\text{обр}} + 49,26$	0,9692
№2	$m = -0,0066 \times t_{\text{обр}} + 100$	0,9162	$m = 0,0012 \times t_{\text{обр}}^2 + 0,3913 \times t_{\text{обр}} + 67,09$	0,9889
№3	$m = -0,0034 \times t_{\text{обр}} + 100$	0,8929	$m = -0,0031 \times t_{\text{обр}}^2 + 1,2073 \times t_{\text{обр}} - 19,47$	0,9295
№4	$m = -0,0057 \times t_{\text{обр}} + 100$	0,9789	$m = -0,0026 \times t_{\text{обр}}^2 + 0,912 \times t_{\text{обр}} + 19,77$	0,9161

Для визначення якісного складу досліджуваних ВЗО та наявності у них окремих атомних угруповань, застосовувався метод ІЧ-спектроскопії (див. Додаток А).

Використовуючи метод ІЧ-спектроскопії вдалося з'ясувати, що відсутність піку при довжінні хвилі 3450 см^{-1} , свідчить про те, що, у випробуваних ВЗО, незалежно від групи, практично відсутня вода, луги, феноли та інші компоненти, що містять гідроксильну групу. Це має важливе значення з точки зору можливості лужної корозії, руйнівного впливу на алюмінієві поверхні та ін. експлуатаційних обмежень застосування розроблюваних ПМ. Усі ВЗО мають зіставляваний набір смуг поглинання в діапазоні (орієнтовно) $3000\text{-}2850\text{ см}^{-1}$ (валентні симетричні і асиметричні коливання метильних і метиленових груп), $1380\text{-}1375\text{ см}^{-1}$ (вузька смуга деформаційних коливань метильних груп, розділених метиленовими групами), $1470\text{-}1440\text{ см}^{-1}$ (здвоєна смуга з плато, характерна для асиметричних деформаційних смуг поглинання метильних і симетричних смуг поглинання метиленових груп, $725\text{-}720\text{ см}^{-1}$ (смуга поглинання ланцюгів метиленових груп (більше чотирьох).

У досліджуваних пробах ВЗО, присутня слабо виражена смуга поглинання при $1610\text{-}1600\text{ см}^{-1}$, характерна для коливань зв'язків $\text{C}=\text{C}$, що можуть утворюватися при деструкції вуглеводнів. В ВЗО групи №3 при обробці при 200°C з'явилася слабо виражена смуга поглинання при 1630 см^{-1} (імовірно, подвійні зв'язки алкенів $\text{C}=\text{C}$), що може свідчати про деструкцію вуглеводнів [6, 9].

Смути поглинання у діапазоні $1180\text{-}1120\text{ см}^{-1}$ свідчить про наявність у ВЗО аліфатичних ефірів. А наявність у ВЗО смуг поглинання в діапазоні (орієнтовно) $1705\text{-}1735\text{ см}^{-1}$ свідчить про наявність карбонільної групи $\text{C}=\text{O}$, що утворюється при окисленні вуглеводнів. Вона характерна для кетонів, жирних кислот, альдегідів, складних ефірів [6-11]. Причому, смуги біля 1707 см^{-1} , 1709 см^{-1} вказує на наявність у ВЗО жирних кислот, смуга біля 1731 см^{-1} ,

1735 cm^{-1} та 1738 cm^{-1} вказує на наявність у ВЗО альдегідів та складних ефірів.

Таким чином, дані, отримані при використанні методу ІЧ-спектроскопії переконливо доводять, що в ВЗО груп №№1-4 накопичуються кисневмісні органічні сполуки, як аліфатичні ефіри, кетони, альдегіди, жирні кислоти та складні ефіри. Наявність цих сполук повністю підтверджує висловлене нами вище припущення про можливість виникнення взаємодії між продуктами термоокиснювальної деструкції ДС та механічної деструкції полімерної ДФ, за механізмом, який наведено у РОЗДІЛІ 3.

Деструктивні процеси, які відбуваються при нагріванні кожної групи ВЗО, досліджувались нами у роботі [1] за залежністю їх кінематичної в'язкості, визначеної при 100 °C (ν^{100} , $\text{мм}^2/\text{с}$) від температури обробки ($t_{\text{обр}}$, °C), яка представлена на рис. 4.2.

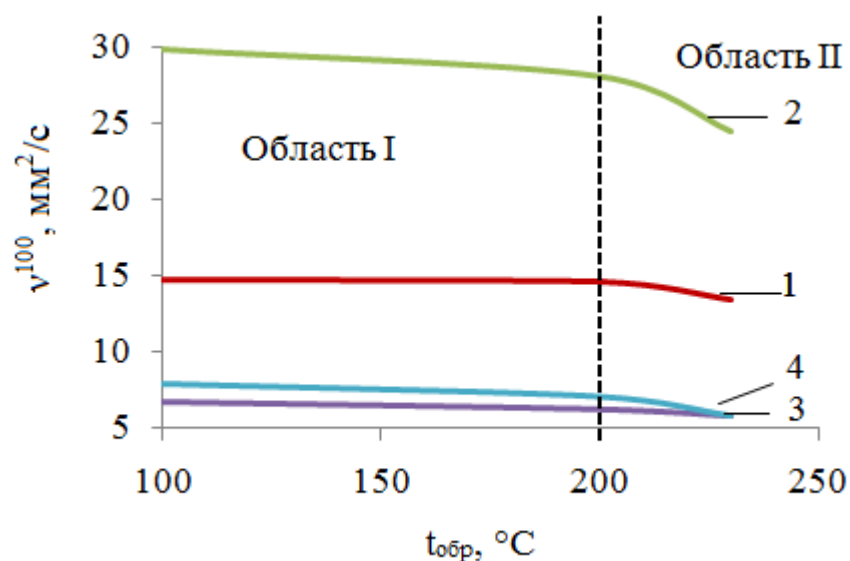


Рис. 4.2. Залежність ν^{100} ВЗО від $t_{\text{обр}}$: 1 – Група №1; 2 – Група №2; 3 – Група №3; 4 – Група №4

З точки зору регресійного аналізу, область I адекватно описується лінійними рівняннями регресії, що свідчить про досить незначне змінення ν^{100}

ВЗО, але область II, що характеризується більш стрімким змінням v^{100} ВЗО, можна описати квадратичним рівнянням регресії (див. табл. 4.2).

Таблиця 4.2

Рівняння регресії для різних областей залежності v^{100} ВЗО від $t_{обр}$.

Номер групи	Область I		Область II	
	Рівняння	R^2	Рівняння	R^2
№1	$v^{100} = -0,002 \times t_{обр} + 14,95$	0,9687	$v^{100} = -0,0386 \times t_{обр} + 22,339$	0,9987
№2	$v^{100} = -0,018 \times t_{обр} + 31,73$	0,8899	$v^{100} = -0,1268 \times t_{обр} + 53,734$	0,9692
№3	$v^{100} = -0,0048 \times t_{обр} + 7,22$	0,9347	$v^{100} = -0,0139 \times t_{обр} + 9,0214$	0,9288
№4	$v^{100} = -0,0085 \times t_{обр} + 8,8$	0,9561	$v^{100} = -0,0436 \times t_{обр} + 15,829$	0,9863

Отже, результати, отримані методом ІЧ-спектроскопії, дослідженнями залежностей втрати маси та середнього значення кінематичної в'язкості проб ВЗО від температури обробки, підтверджують досить незначну, а в деяких випадках, повну відсутність термодеструктивних процесів, що протікають у ВЗО при їх нагріванні до 200 °С. У зв'язку з цим цю температуру можна рекомендувати, як кінцеву, при проведенні стадії термообробки ПМ.

4.1.2. Дослідження пожежо- та вибухонебезпечності ДС.

На наступному етапі досліджень, визначалися показники ДС, що характеризують їх пожежо- та вибухонебезпечність, і входять в номенклатуру споживацьких та технологічних показників якості визначення яких є обов'язковим. Від них залежить апаратне виконання і робочі параметри технології переробки, умови зберігання і транспортування ВЗО.

Основними показниками, використовуваними для характеристики пожежо- та вибухонебезпечності ДС, як наведено у роботі [12], були обрані температури спалаху у відкритому ($t_{сп}$, °С) і закритому ($t_{сп}^*$, °С) тиглі та температури займання (t_z , °С) і самозаймання (t_{cz} , °С).

Згідно робіт [13, 14] (t_3 , °C) – мінімальна температура, при якій суміш парів ВЗО з повітрям над його поверхнею при піднесенні полум'я спалахує і не гасне протягом певного часу, а температура самозаймання (t_{cz} , °C) – найменша температура ВЗО, при якій воно через перевищення швидкості виділення тепла при реакції окислення над швидкістю відводу тепла, запалюється при відсутності зовнішнього джерела займання (іскра, відкрите полум'я).

Значення показників $t_{сп}$, $t_{сп}^*$, t_3 і t_{cz} залежить від багатьох факторів (швидкості нагріву, тиску, реакційного об'єму), і в першу чергу, від фракційного складу ВЗО, тобто наявності в оливі легкокиплячих вуглеводневих фракцій, що випаровуються при нагріванні. Так, при нагріванні ВЗО, в першу чергу, відбувається виділення парів легкокиплячих фракцій, які утворюють з повітрям суміш, котра спалахує за наявності джерела полум'я. Чим більше в оливі таких фракцій, тим більше утворюється випарів і тим нижче величина її $t_{сп}$, $t_{сп}^*$ і t_3 .

Розглядаючи t_{cz} , відзначимо, що швидкість хімічної реакції при постійній температурі залежить від концентрації реагуючих речовин, а отже ВЗО з малою концентрацією легкокиплячих фракцій, внаслідок малої швидкості реакції (малого тепловиділення), характеризується високим значенням t_{cz} . При таких умовах, велика кількість тепла витрачається на нагрів ВЗО, а переважання тепловиділення над втратою тепла настає тільки при високих температурах. І, навпаки, при великій концентрації в ВЗО легкокиплячих фракцій, відбувається збільшення швидкості реакції, і як наслідок, знижується t_{cz} .

Проте, в подальшому, при дуже високій концентрації в ВЗО легкокиплячих фракцій, величина t_{cz} оливи буде підвищуватися, через зменшення частки окиснювача, що призводить до зниження швидкості реакції [13]. Технологічні операції, під час реалізації котрих відбувається накопичення легкокиплячих фракцій в ВЗО, що погіршують значення

показників їх пожежо-, вибухонебезпечності, представимо у вигляді структурної схеми, наведеної на рис. 4.3.

Одним з основних джерел накопичення в ВЗО легкокиплячих фракцій є порушення у технологічному процесі їх виробництва. Тут можна виділити накладення температур кипіння між суміжними дистилятами, яке може досягати 70-130 °С [15], і часто виникає через порушення в роботі колони ректифікації, що працює під вакуумом. Сюди ж можна віднести і недостатню глибину відділення селективного розчинника при реалізації таких процесів, як депарафінізації і деасфальтизація оливних фракцій.

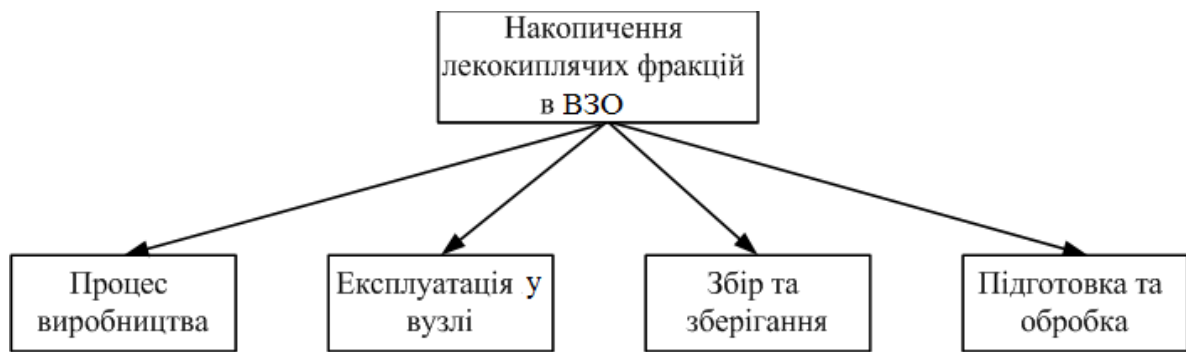


Рис. 4.3. Схема накопичення легкокиплячих фракцій у ВЗО

У деяких випадках, особливо це відноситься до моторних олив, при порушенні робочих процесів в двигуні в них можуть накопичуватися висококиплячі фракції палива, які прориваються разом з відпрацьованими газами в картер двигуна [16]. Також, при порушенні нагрузочно-швидкісного режиму в деяких випадках може спостерігатися термічна (характерна для моторних олив) і механічна (характерна для трансмісійних олив) деструкція присадок і вуглеводнів оливи [17]. Всі ці процеси окремо або в сукупності призводять до накопичення в ВЗО легкокиплячих фракцій, які сприяють зниженню величин $t_{сп}$, $t_{сп}^*$, t_3 і $t_{сз}$.

Легкокиплячі фракції, можуть накопичуватися в ВЗО під час їх збирання, перекачування і зберігання, в разі, коли ці операції здійснюються з використанням недостатньо чистого технологічного обладнання.

Що стосується підготовки і попередньої обробки ВЗО, то на цьому етапі легкокиплячі фракції, можуть накопичуватися при використанні селективних розчинників, підвищених температур, рівень котрих перевищує деструкційний поріг для компонентів оливи [18, 19].

Таким чином, з огляду на все, викладене вище, нами досліджено показники пожежо-, вибухонебезпечності ВЗО, які потенційно придатні для використання в якості сировини – ДС при виробництві ПМ. Для цього, відповідно до ASTM D92-05a (2010) і ASTM D93 для вибірки з 20-ти ВЗО (моторних, трансмісійних, індустріальних і гідравлічних,) було визначено $t_{сп}$, $t_{сп}^*$ і t_z та встановлено зв'язок між ними (див. рис. 4.4–4.5).

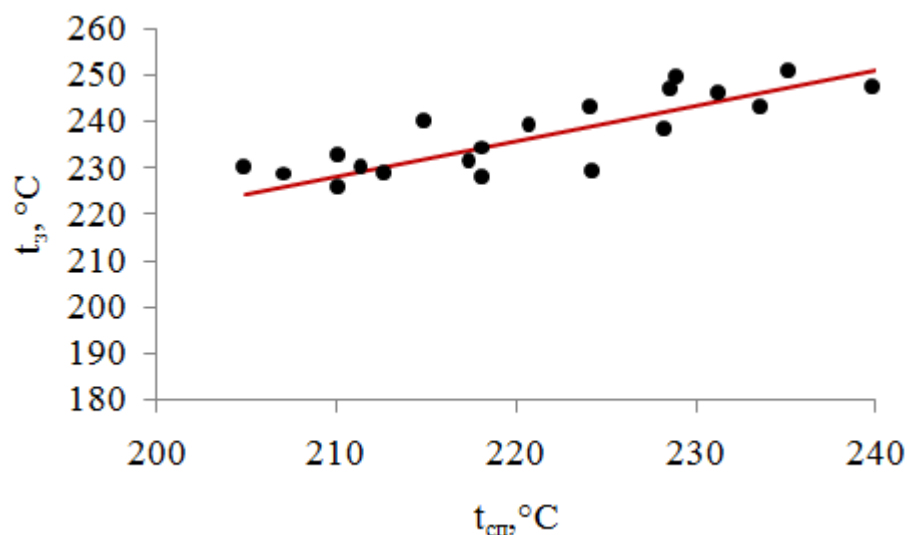


Рис. 4.4. Залежність величини t_z від величини $t_{сп}$ ВЗО.

Відзначимо, що багаторічний практичний досвід застосування моторних олив показує: при штатному режимі експлуатації, зміна величини їх $t_{сп}$ коливається в досить вузькому діапазоні і зазвичай не перевищує 20 °С щодо вихідного значення [20]. Відповідно до даних наведених в роботі [21] можна визначити, що середнє значення $t_{сп}$, для вихідних змащувальних олив, незалежно від їх функціонального призначення, становить 220 °С.

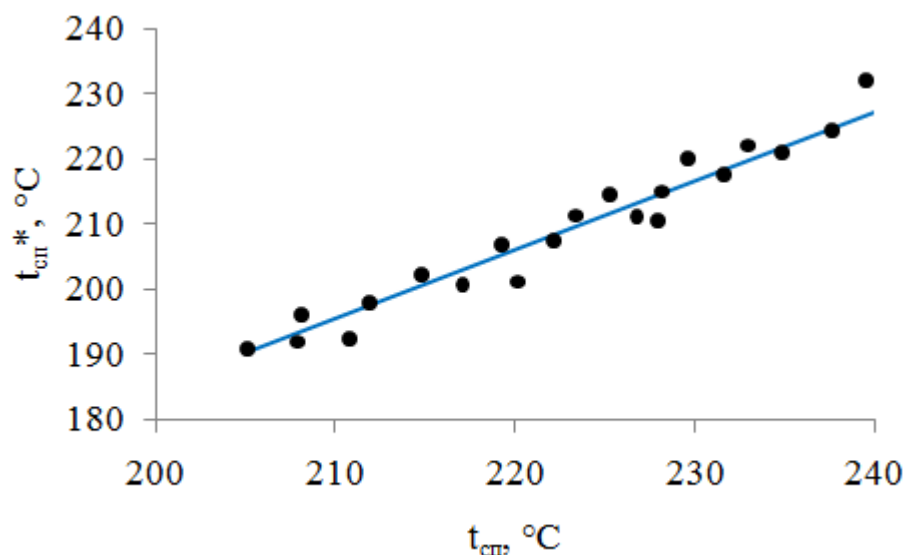


Рис. 4.5. Залежність величини $t_{\text{сп}}^*$ від величини $t_{\text{сп}}$ ВЗО

Тоді—правомірно припустити, що інтервал зміни $t_{\text{сп}}$ ВЗО, буде знаходитися в межах 200-240 $^\circ\text{C}$, а це, в свою чергу, повністю підтверджується проведеними дослідженнями.

Також для ВЗО нами була визначена величина $t_{\text{сз}}$ та досліджена її залежність від величини $t_{\text{сп}}$ (див. рис. 4.6).

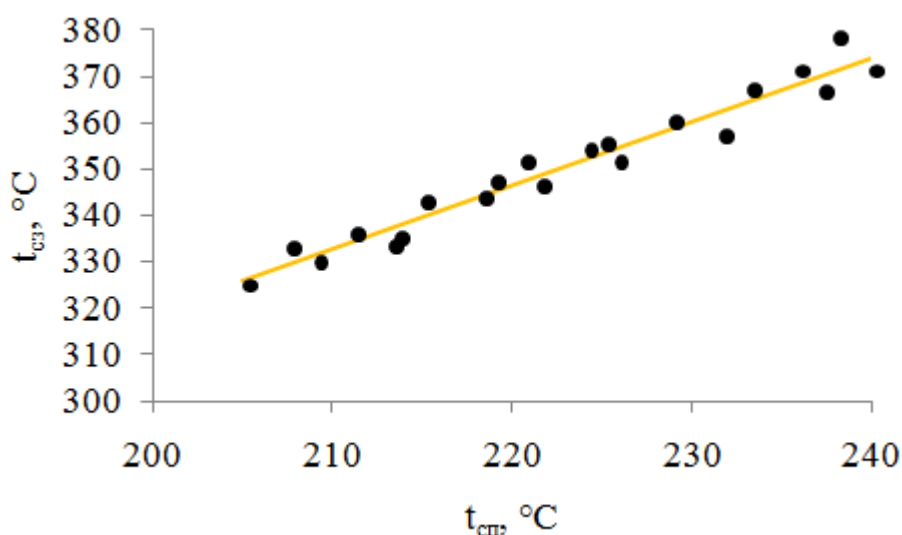


Рис. 4.6. Залежність величини $t_{\text{сз}}^*$ від величини $t_{\text{сп}}$ ВЗО

Залежності, наведені на рис. 4.4-4.6. показують, що при збільшенні величини $t_{\text{сп}}$ ВЗО, відбувається збільшення їх $t_{\text{сп}}^*$, t_3 і $t_{\text{сз}}$. Ці залежності

адекватно описуються лінійними рівняннями регресії, що наведені у табл. 4.3.

Використовуючи ці рівняння, для будь-якої ВЗО, з умовою, що величина її $t_{\text{сп}}$ знаходиться в діапазоні значень 200-240 °С, можна розрахувати значення величин $t_{\text{сп}}^*$, t_3 і $t_{\text{сз}}$ з похибкою, яка не перевищує 2,0 °С.

Таблиця 4.3

Рівняння регресії для залежностей показників пожежо-,
вибухонебезпечності ДС

Пара показників	Рівняння	R^2
$t_3 - t_{\text{сп}}$	$t_3 = 0,7692 \times t_{\text{сп}} + 66,589$	0,9745
$t_{\text{сп}}^* - t_{\text{сп}}$	$t_{\text{сп}}^* = 1,0584 \times t_{\text{сп}} - 26,714$	0,9826
$t_{\text{сз}} - t_{\text{сп}}$	$t_{\text{сз}} = 1,3674 \times t_{\text{сп}} + 45,75$	0,9836

Також, для наведених вище показників були розраховані рівняння множинної регресії, по яким можна визначити величину показника $t_{\text{сз}}$ для ДС в залежності від значень t_3 , $t_{\text{сп}}$, $t_{\text{сп}}^*$.

Рівняння множинної регресії (оцінка рівняння регресії) має наступний вигляд:

$$t_{\text{сз}} = 124,0047 + 1,055 \times t_{\text{сп}} + 0,7711 \times t_{\text{сп}}^* - 0,7106 \times t_3 \quad (4.1)$$

При цьому, індекс множинної кореляції R , дорівнює 0,9908 а коефіцієнт детермінації R^2 , дорівнює 0,927, що свідчить про адекватність наведеного рівняння множинної регресії.

Відмітимо, що значення показників пожежо-, вибухонебезпечності ВЗО, близькі до значень, характерних для вихідних дистилатних або товарних олив, які сьогодні досить широко використовуються у виробництві ПМ. Також слід враховувати, що ВЗО, як ДС є основним компонентом ПМ,

властивості якого, визначають основні параметри, апаратне оформлення і послідовність технологічних стадій процесу їх виробництва.

Таким чином, проведені нами дослідження підтверджують можливість інтегрування технології виробництва ПМ на базі ВЗО у відповідні діючі промислові схеми з застосуванням наявного обладнання.

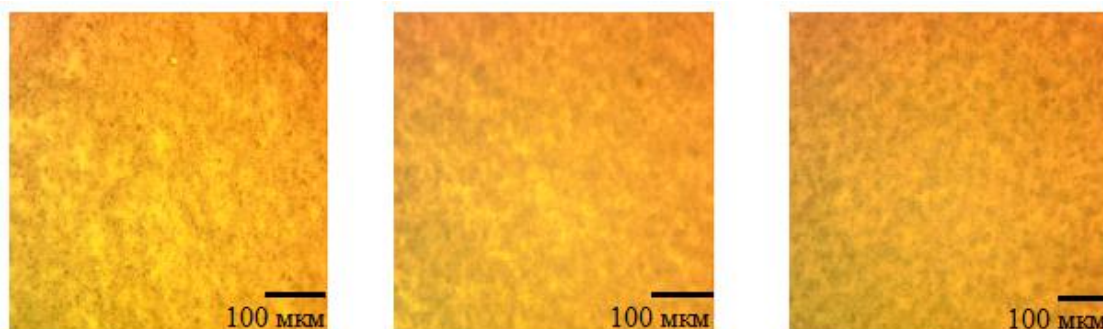
4.1.3. Дослідження впливу способу диспергування полімерної ДФ у ДС на властивості ПМ.

Ефективність способу диспергування полімерної ДФ у ДС вивчалася нами по його впливу на властивості отриманих при цьому ПМ.

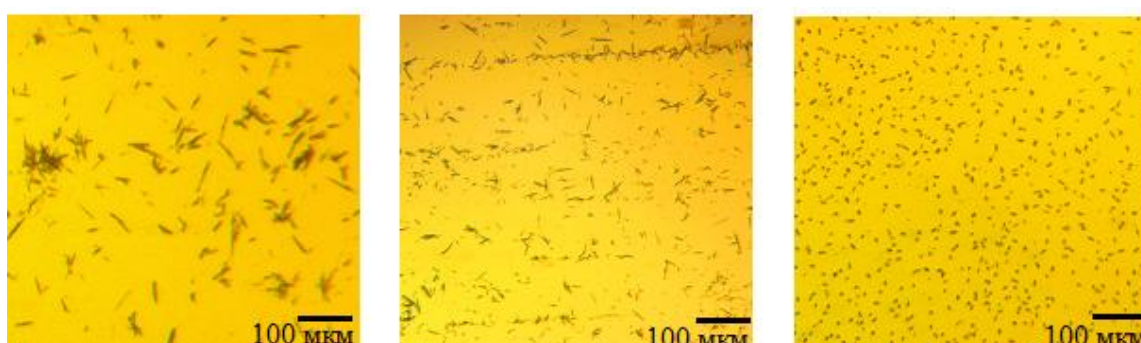
Дослідженню були піддані проби ПМ, які у своєму складі мали по 5,0 % мас. полімерної ДФ, представленої ПНТ, ПВТ та ПП, і отриманих при температурах 130 °С, 150 °С та 180 °С відповідно. Диспергування ДФ за об'ємом проби здійснювалося з використанням лопатевого перемішуючого пристрою пропелерного типу при швидкостях обертання 100 і 1000 об/хв. та ультразвукового диспергатора УЗД-22/44, при частоті диспергування ДФ, рівній 44 кГц [22, 23].

Відзначимо, що в процесі диспергації ультразвуковим диспергатором УЗД-22/44, реакційна суміш, прогрівалася до температур 130-180 °С, без використання зовнішнього джерела, а лише за рахунок внутрішнього тертя між шарами ДС та частинок полімерної ДФ. Розподіл частінок ДФ і структура отриманих проб ПМ вивчалася за допомогою оптичного мікроскопа Neophot-32 при 400-кратному збільшенні в відбитому (див. рис. 4.7) та прохідному світлі (див. рис. 4.8).

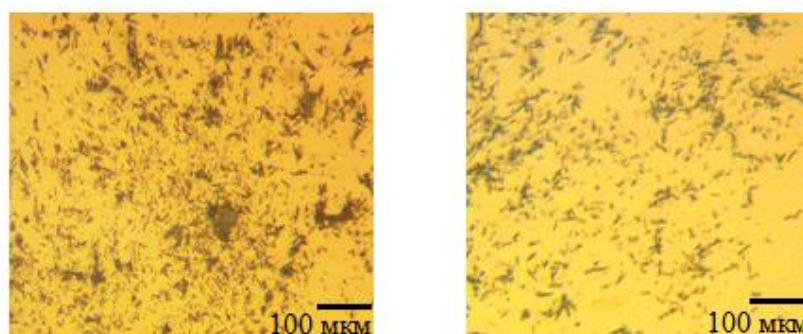
Відмітимо, що оскільки диспергування ДФ здійснюється при температурах понад 100 °С, то незалежно від типу полімеру і групи ДС, у всіх пробах спостерігається ідентичний вплив способу диспергування ДФ на її дисперсність та рівномірність розподілу по об'єму ДС.



а) б) в)
Рис. 4.7. Мікросвітлинні проб ПМ у відбитому світлі (механічне диспергування при 1000 об/хв.): а) ПНТ; б) ПВТ; в) ПП



а) б) в)



г) д)

Рис. 4.8. Мікросвітлинні проб ПМ у прохідному світлі: а) механічне диспергування при 100 об/хв.; б) механічне диспергування при 1000 об/хв.; в) ультразвукове диспергування при 44 кГц; г) ультразвукове диспергування при 44 кГц після зберігання 30 діб; д) механічне диспергування при 1000 об/хв. після зберігання 30 діб

При перемішуванні нагрітої реакційної суміші із застосуванням лопатевого перемішуючого пристрою на малих обертах не вдається рівномірно розподілити ДФ за об'ємом проби, про що свідчить розмір частинок (20-50 мкм) і наявність у ДС агрегатів частинок ДФ. При цьому, утворюються частинки анізометричної форми – волокоподібні. При підвищенні швидкості обертання мішалки до 1000 об/хв. (див. рис. 4.8 б) спостерігається рівномірний розподіл частинок ДФ за об'ємом ДС, а їх розмір коливається в межах 7-10 мкм. Самі частинки ДФ мають також анізометричну форму, що сприятиме утворенню ними міцного просторового каркасу мастила та підвищить його стабільність (див. РОЗДІЛ 3).

Застосування ультразвукової диспергації (див. рис. 4.8в) безумовно, дозволяє домогтися, у порівнянні із застосуванням лопатевих перемішуючих пристроїв, найкращої диспергації ДФ за об'ємом ДС і зменшити розмір часток ДФ до 3-5 мкм. Але при цьому, утворюються частинки ізометричної форми, що підтверджує висунуті нами теоретичні припущення у РОЗДІЛІ 3.

Далі, для вивчення властивостей отриманих проб ПМ, були визначені найінформативніші з показників якості, що характеризують реологічні властивості і стабільність отриманих ПМ при зберіганні (див. табл. 4.4).

Враховуючи той факт, що подібні дослідження проводяться уперше і у технічній літературі відсутні данні щодо впливу дисперсності полімерної ДФ на властивості ПМ, отриманих з вторинної сировини, виникає необхідність спиратися на данні досліджень проведених для ПМ, отриманих з використанням мильної ДФ. Так, зазвичай для цих ПМ зі збільшенням ступеня дисперсності ДФ відбувається збільшення ЕДВ ПМ.

При використанні в якості ДФ вторинної полімерної сировини спостерігається інша картина (див. табл. 4.4): зі збільшенням ступеня дисперсності ДФ і рівномірності його розподілу за об'ємом ДС відбувається зниження величини ЕДФ ПМ.

Таблиця 4.4

Показники якості отриманих ПМ

№ п/п	Найменування показника	Значення для проби ПМ, в залежності від способу диспергування ДФ та його типу								
		Механічне при 100 об/хв.			Механічне при 1000 об/хв.			Ультразвукове при 44 кГц		
		ПНТ	ПВТ	ПП	ПНТ	ПВТ	ПП	ПНТ	ПВТ	ПП
Базові оливи групи №1										
1.	Зовнішній вигляд мастила	Однорідна мазь с рихлою текстурою чорного кольору			Однорідна мазь с гладкою текстурою чорного кольору			Однорідна мазь с гладкою текстурою чорного кольору		
2.	η , при 0°C та 10 с ⁻¹ , Па·с	67,4	66,9	63,5	63,2	59,0	57,6	58	54,3	51,1
3.	$\overline{x}_{\text{кc}}$, % мас.	10,8	13,3	14,8	9,6	12,0	12,9	5,4	7,13	8,9
Базові оливи групи №2										
1.	Зовнішній вигляд мастила	Однорідна мазь с рихлою текстурою темно коричневого кольору			Однорідна мазь с гладкою текстурою темно коричневого кольору			Однорідна мазь с гладкою текстурою темно коричневого кольору		
2.	η , при 0°C та 10 с ⁻¹ , Па·с	138	137	136,1	136,5	136,2	135,9	124	122,7	120,9
3.	$\overline{x}_{\text{кc}}$, % мас.	7,5	11,0	12,4	6,8	10,3	11,1	3,4	5,13	6,0
Базові оливи групи №3										
1.	Зовнішній вигляд мастила	Однорідна мазь с гладкою текстурою темно зеленого кольору			Однорідна мазь с гладкою текстурою темно зеленого кольору			Однорідна мазь с гладкою текстурою темно зеленого кольору		
2.	η , при 0°C та 10 с ⁻¹ , Па·с	48,6	45,5	40,9	45,8	43,7	38,4	43,8	41,2	36,9
3.	$\overline{x}_{\text{кc}}$, % мас.	13,8	17	18,5	12,6	16,2	17,9	11,9	15,7	16,7
Базові оливи групи №4										
1.	Зовнішній вигляд мастила	Однорідна мазь с гладкою текстурою світло коричневого кольору			Однорідна мазь с гладкою текстурою світло коричневого кольору			Однорідна мазь с гладкою текстурою світло коричневого кольору		
2.	η , при 0°C та 10 с ⁻¹ , Па·с	49,5	46,7	44,4	48,1	44,4	42,5	45,5	42,5	39,2
3.	$\overline{x}_{\text{кc}}$, % мас.	12,2	15,5	16,8	10,9	14,2	15,1	9,3	12,0	13,9

Для досліджуваних проб ПМ, в залежності від типу полімеру ДФ та групи ДС, це зниження становить від 4,4 до 15,2 Па $\times$ с. Це, ймовірно, можна пояснити наявністю великих (до 30 мкм) агрегатів частинок ДФ (див. рис. 4.8, а), які орієнтуються паралельно вектору прикладеного зусилля, що підтверджує наше припущення, викладене у РОЗДІЛУ 3. Такі агрегати надають досить високий опір переміщенню шарів ПМ в зазорі між вимірювальними циліндрами при визначенні ЕДВ ПМ.

По мірі інтенсифікації механічного або ультразвукового впливу на ПМ відбувається руйнування агрегатів на більш дрібні частинки, розміром 3-5 мкм (див. рис. 4.8, б і в) і, як наслідок, зниження величини ЕДВ. Отримані результати відповідають гіпотезі про те, що в'язкість агрегативної колоїдної системи завжди набагато вище, ніж в'язкість цієї системи в деагрегрованому стані [24]. Зазначимо, що найбільше зниження величини ЕДВ спостерігається у ПМ на базі ДС групи №2, найменше – у ПМ на базі ДС групи №3. Це можна пояснити спротивом ДС диспергуванню ДФ – чим вище в'язкість ДС, тим більше потрібно витратити енергії для отримання однорідної структури ПМ. Також, слід враховувати, що локальні термічні та кавітаційні ефекти, які виникають при ультразвуковому диспергуванні, згідно висловлених нами гіпотезі спричиняють деструкцію високомолекулярних смолисто-асфальтенових компонентів ДС та в'язкостної присадки. Низькомолекулярні продукти деструкційних процесів, відіграючи роль розріджувачів, викликають зниження в'язкості системи в цілому.

Відомо, що збільшення ступеня дисперсності ДФ зазвичай призводить до підвищення стабільності дисперсії, що повністю підтверджується даними, наведеними у табл. 4.4. Так, колоїдна стабільність проб досліджуваних ПМ в залежності від групи ДС, поліпшується для ПНТ (до 3,4-11,9 %), для ПВТ (до 5,13-15,7 %) та для ПП (до 6,0-16,7 %) в залежності від способу диспергування ДФ за об'ємом ДС.

Очевидно, що проба ПМ, в якій ДФ дисперговано із використанням ультразвуку при частоті 44 кГц, має кращу колоїдну стабільність в порівнянні з пробами ПМ, де здійснювалася механічна диспергація.

Крім описаних вище показників якості ПМ у відповідності до роботи [25] по величині критичної кутової швидкості обертання ротора центрифуги ($\omega_{кр}$, об/хв.), були визначені адгезійні властивості (див. табл. 4.5), які характеризують швидкісні режими експлуатації отриманих ПМ, наприклад у підшипниках.

Таблиця 4.5

Значення величини $\omega_{кр}$ для отриманих ПМ в залежності від групи ДС, способу диспергування ДФ та його типу

№ п/п	Найменування показника	Значення для проби ПМ, в залежності від способу диспергування ДФ та його типу								
		Механічне при 100 об/хв.			Механічне при 1000 об/хв.			Ультразвукове при 44 кГц		
		ПНТ	ПВТ	ПП	ПНТ	ПВТ	ПП	ПНТ	ПВТ	ПП
Базові оливи групи №1										
1.	$\omega_{кр}$, об/хв.	3950	3850	3600	4100	3950	3700	4340	4080	3850
Базові оливи групи №2										
2.	$\omega_{кр}$, об/хв.	4350	4150	4100	4500	4350	4260	4650	4470	4340
Базові оливи групи №3										
3.	$\omega_{кр}$, об/хв.	2950	2850	2880	3000	2950	2900	3050	3000	2940
Базові оливи групи №4										
4.	$\omega_{кр}$, об/хв.	3050	2950	2900	3180	3100	2930	3250	3170	3050

Для цього, як вже було раніше наведено у РОЗДІЛІ 2, на чисті, знежирені металеві пластини наносився шар ПМ товщиною 0,1 мм з подальшим їх випробуванням в центрифuzі у діапазоні величин ω , що становив 1000-5000 об/хв. Величина $\omega_{кр}$ при якій залишкова маса

досліджуваного ПМ, нанесеного на пластину (А, %), буде дорівнювати 50 % від вихідної маси, буде характеризувати адгезійні властивості ПМ.

Як видно з табл. 4.5, по мірі збільшення ступеня дисперсності частинок ДФ відбувається істотне поліпшення адгезійних властивостей ПМ, про що свідчить істотне зростання величини $\omega_{кр}$, по мірі зростання швидкості диспергування ДФ від 100 до 1000 об/хв.

Проби ПМ, що піддавалися ультразвуковій диспергації ДФ, незалежно від типу полімерної ДФ та групи ДС характеризуються максимальними значеннями величини $\bar{\omega}$.

Відмітимо, що чим вище швидкість обертання мішалки, тим менше час (τ , с), що витрачається на диспергування полімерної ДФ. Про це, наприклад, свідчить однорідний зовнішній вигляд отриманого ПМ. Так, при 100 об/хв. цей показник становить 3000 с, а при 1000 об/хв. – 1800 с. На відміну від диспергування механічною мішалкою, ультразвукове диспергування дозволяє скоротити тривалість диспергування дисперсної фази до 900 с.

Для встановлення впливу способу обробки на зміну густини ВЗО усіх груп, були проведені дослідження, які включали у себе:

- 1) Обробку ДС з використанням механічного пристрою для перемішування при 150°C та 1000 об./хв., протягом 1800 с.
- 2) Ультразвукову обробку ДС з використанням УЗД-22/44 при 44кГц, протягом 900 с.
- 3) Визначення втрати вихідної маси проби (% мас.) та густини при 20°C для кожного способу обробки.

Отримані результати дослідження наведено у табл. 4.6.

Очевидно, що при ультразвуковій обробці ДС, у порівнянні з механічною обробкою, у кожній групі спостерігаються помітніші втрата вихідної маси та зменшення величини густини проби, що свідчить про активніше й глибше протікання процесів деструкції вуглеводнів. Це підтверджує гіпотезу, висунуту нами у РОЗДІЛІ 3.

Таблиця 4.6

Показники якості ДС після обробки

Найменування показника	Значення показників для групи ДС			
	№1	№2	№3	№4
1. Механічна обробка при 150 °С та 1000 об/хв.				
Втрата маси при обробці, % мас.	0,92	1,07	0,55	0,87
Густина при 20 °С, кг/м ³	0,863	0,903	0,858	0,832
2. Ультразвукова обробка при 44 кГц				
Втрата маси при обробці, % мас.	0,99	1,17	0,57	0,90
Густина при 20 °С, кг/м ³	0,856	0,894	0,856	0,828

Наступний етап досліджень включав у себе дослідження колоїдної стабільності ПМ після їх зберігання впродовж 30 діб (див. табл. 4.7.).

Як показали проведені дослідження, при зберіганні проб ПМ впродовж 30 діб спостерігається деяке погіршення їх колоїдної стабільності.

Причому, проби ПМ, що отримані з використанням диспергації ДФ механічним перемішувачем, характеризуються ліпшою стабільністю ніж проби ПМ, отримані при диспергації ультразвуком. Це відбувається за рахунок взаємодії активних радикалів частинок ДФ, що активно відбувається при гіперрадикалізації системи та призводить до утворення агрегатів частинок ДФ (див. рис. 4.8, г).

Очевидно, що цей процес буде інтенсивніше проходить у ПМ де ДФ дисперговано ультразвуковою обробкою та має менші розміри частинок, у порівнянні з диспергуванням ДФ у ДС, за рахунок механічного перемішувача.

Таблиця 4.7

Колоїдна стабільність ПМ після зберігання протягом 30 діб

Найменування показника	Значення показників для групи ДС			
	№1	№2	№3	№4
1. Механічна обробка при 150 °С та 1000 об/хв.				
ПНТ				
$\overline{X}_{\text{КС}}$, % мас.	10,2	7,2	13,2	11,6
ПВТ				
$\overline{X}_{\text{КС}}$, % мас.	12,9	10,7	17,3	15,8
ПП				
$\overline{X}_{\text{КС}}$, % мас.	14,0	11,8	19,0	17,0
2. Ультразвукова обробка при 44 кГц				
ПНТ				
$\overline{X}_{\text{КС}}$, % мас.	10,5	7,3	13,6	11,9
ПВТ				
$\overline{X}_{\text{КС}}$, % мас.	13,4	10,9	18,0	16,1
ПП				
$\overline{X}_{\text{КС}}$, % мас.	14,8	11,9	21,0	18,1

Таким чином, наведена вище інформація підтверджує висунуту нами гіпотезу про утворення гіперрадикалів при термомеханічній молекулярній деструкції частинок ДФ (див. РОЗДІЛ 3).

Також, як було показано вище, певний інтерес викликає спосіб диспергування ДФ шляхом його кип'ятіння у ДС. Використовуючи цей спосіб, нами у лабораторних умовах на базі ДС групи №1 при температурі 260 °С протягом 3600 с, були отримані проби ПМ з показниками якості, наведеними у табл. 4.8.

Таблиця 4.8

Значення показників якості для отриманих проб ПМ

Назва показника	Фактичне значення показників для проб					
Тип полімеру	ПНТ			ПП		
Співвідношення «дисперсна фаза: дисперсійне середовище»	1:1	1:3	1:5	1:1	2:1	3:1
Відповідність класифікації NLGI	5	2	00	1	3	5
Пенетрація, $\text{мм} \times 10^{-1}$	165	295	438	312	222	149
Температура крапання, $^{\circ}\text{C}$	112	108	103	82	128	138
Колоїдна стабільність, % мас.	2,0	12,8	21,0	14,85	9,06	1,5
Випаровуваність, % мас.	1,94	2,55	3,43	8,22	5,72	4,00
Водостійкість	Стійка					
Адгезійні властивості $\omega_{\text{кр}}$, об/хв.	5300	3950	2850	3600	4900	>6000

Проведені дослідження показали, що проби ПМ, отримані з використанням кип'ятіння полімерів у ДС, незважаючи на їх високі концентрації (20-50 % для ПНТ та 50-75 % для ПП), відрізняються більш високим значення випарності в порівнянні з ПМ, отриманими при температурах, що не перевищують 200°C . Це можна пояснити тим, що у діапазоні температур $240-270^{\circ}\text{C}$ відбувається термічна та кавітаційна (за рахунок кипіння) деструкція вуглеводнів, котрі входять до складу що ДС, то й ДФ [2, 4]. Це супроводжується утворенням легких вуглеводневих фракцій з високою леткістю та порівняно низькою температурою кипіння. При використанні лабораторного зворотного холодильнику (див. РОЗДІЛ 2), вони охолоджувались, конденсувались і поверталися в загальний реакційний об'єм. А при визначенні випаровуваності з тонкого шару ПМ відбувається видалення цих низькомолекулярних фракцій, що і призводить до втрати маси ПМ відносно початкових значень.

Також по мірі зменшення концентрації полімеру відбувається погіршення показника колоїдної стабільності ПМ. Так, для проб, отриманих з ПНД, при зменшенні концентрації полімеру з 50 % мас. до 20 % мас., відбувається зміна консистенції ПМ з класу 5 до класу 00 і погіршення колоїдної стабільності на 19 % мас.

Для проб, отриманих з ПП, при зменшенні концентрації полімеру з 75 % мас. до 50 % мас., відбувається зміна консистенції ПМ з класу 5 до класу 1, що супроводжується погіршенням колоїдної стабільності на 13,35 % мас.

Розглядаючи адгезійні властивості проб отриманих ПМ на основі ПНТ, кращими адгезійними властивостями володіє проба, в якій співвідношення «ДФ: ДС» становить 1:1. При цьому величина $\omega_{кр}$ дорівнювала 5300 об/хв.

Відзначимо, що по мірі зменшення концентрації полімеру відбувається помітне погіршення адгезійних властивостей продукowanego матеріалу. Так для проби з відповідним співвідношенням 1:3 ця швидкість складає 3950 об/хв., для проби з співвідношенням 1:5 – 2850 об/хв.

Аналогічна картина спостерігається і для проб ПМ, отриманих на основі ПП. У досліджуваному діапазоні швидкостей обертання ротора лише проба з співвідношенням 3: 1 не досягає граничного значення 50 % навіть при 6000 об/хв. Найменше значення швидкості обертання ротора відповідає пробі ПМ зі співвідношенням 1:1, яке знаходиться на рівні 3600 об /хв.

Проба зі співвідношенням 2:1 по швидкості обертання ротора, при якій зберігається 50 % від початкової маси ПМ, займає проміжне значення між пробами 3:1 і 1:1.

Підсумовуючи наведену вище інформацію відмітимо, що при ультразвуковому диспергуванні та диспергуванні ДФ шляхом її кип'ятіння у ДС виникає складність керування формуванням властивостей ПМ відбувається руйнування присадок, про що свідчить зниження величини в'язкості системи, відбувається накопичення легких вуглеводневих фракцій, що сприяє підвищенню рівня пожежо-, вибухонебезпечності виробництва.

Також, при їх практичному впровадженні у виробництво, виникає необхідність переоснащення існуючих технологічних схем.

Всі ці чинники призведуть до виникненню додаткових виробничих витрат, що у остаточному підсумку, сприяє використанню для диспергування ДФ у ДС механічних перемішуючих пристроїв, які дуже добре зарекомендували себе у виробництві ПМ на протязі багатьох років.

4.1.4. Дослідження залежності властивостей ПМ від концентрації полімерної ДФ.

За відсутністю у технічній літературі даних, щодо впливу концентрації полімерної ДФ (k , % мас.) на властивості ПМ, виникає необхідність спиратися на результати досліджень властивостей, полімервмісних бітумних матеріалів, опубліковані у роботах [26, 27].

Полімервмісні бітумні матеріали за своєю природою, хімічним складом та структурою є спорідненими до досліджуваних ПМ матеріалами. Їх також можна розглядати, як дисперсну систему, що складається з ДС - висококиплячої вуглеводневої фракції та ДФ – полімерної добавки.

При цьому, при збільшенні концентрації полімерної добавки у складі полімервмісного бітумного матеріалу понад 10 % мас., спостерігається погіршення його властивостей, зокрема дуктильності та адгезійних властивостей.

Спираючись на ці данні, у роботі [28], нами були проведені дослідження, які доказують, що при величини $k > 10$ %, у отриманих ПМ порушується однорідність структури (див. рис. 4.9.), ускладнюється процес їх гомогенізації, погіршується здатність до нанесення та, як наслідок, будуть погіршуватися адгезійні властивості.

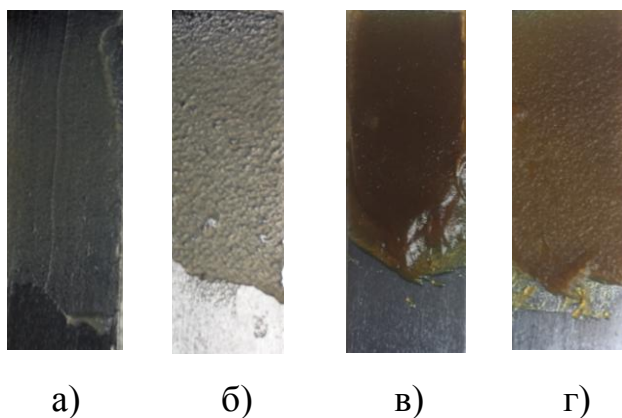


Рис. 4.9. Знімок поверхні ПМ: а) олива HLP-46+6,0 % ПНТ; б) олива HLP-46+10% ПНТ; в) олива SAE 80W-90+4% ПНТ; г) олива SAE 80W-90+10% ПНТ

Таким чином, дослідження залежності властивостей ПМ від величини k , здійснювалося нами у діапазоні концентрацій від 1,0 до 10,0 % мас. [29-31].

Далі досліджувалася зміна середнього значення показників якості (колоїдна стабільність ($\overline{x_{kc}}$, %), penetрація ($\overline{x_{п}}$, $\text{мм} \times 10^{-1}$), випаровуваність ($\overline{x_v}$, %), температура сповзання ($\overline{t_c}$, °C) та краплепадіння ($\overline{t_{кр}}$, °C) проб ПМ, отриманих на базі кожної групи ДС, від змінення у них величини k (див. рис. 4.10.–4.29).

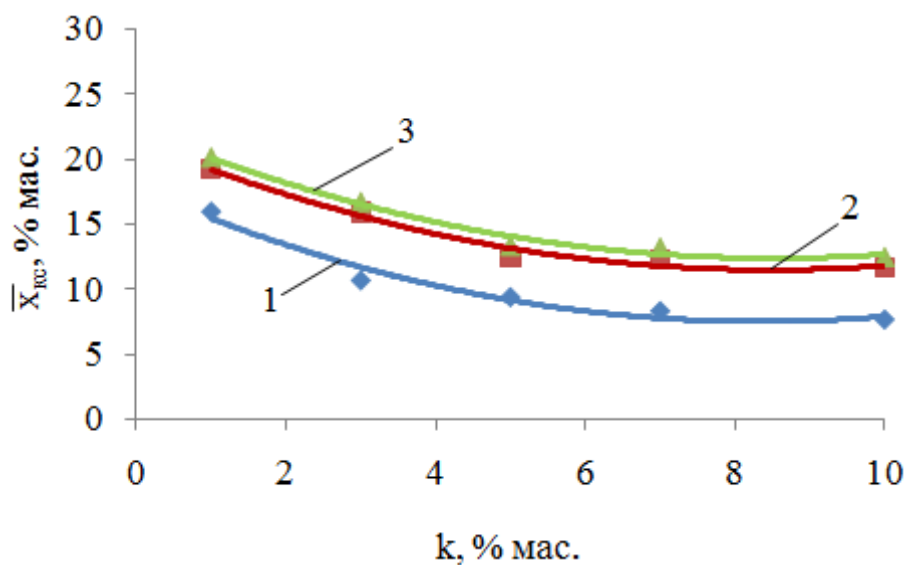


Рис. 4.10. Залежність $\overline{x_{kc}}$ ПМ на базі ДС групи №1 від величини k :

1 – ПНТ; 2 – ПВТ; 3 – ПП

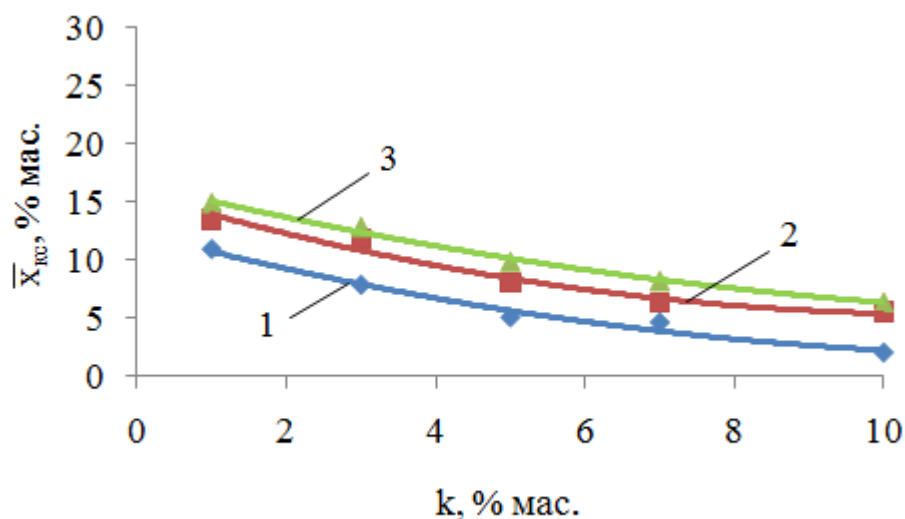


Рис. 4.11. Залежність $\overline{x}_{\text{КС}}$ ПМ на базі ДС групи №2 від величини k :

1 – ПНТ; 2 – ПВТ; 3 – ПП

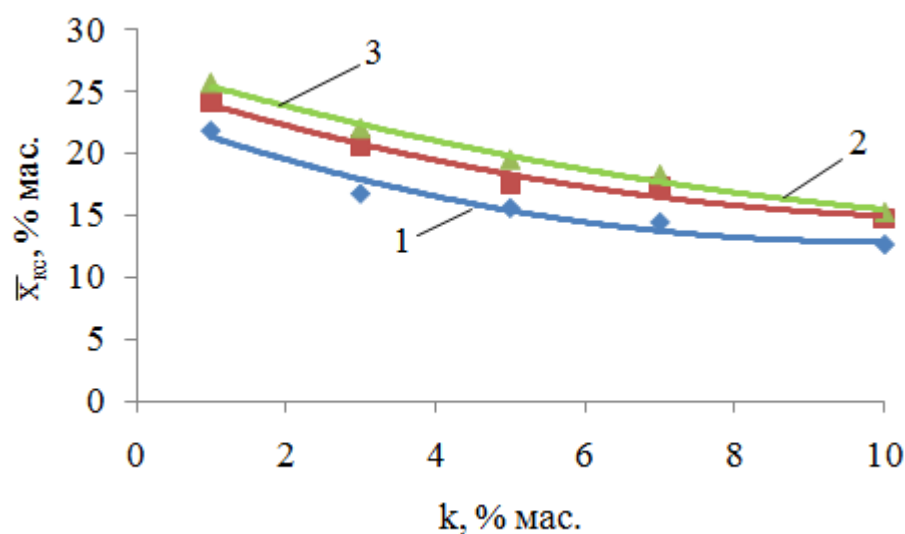


Рис. 4.12. Залежність $\overline{x}_{\text{КС}}$ ПМ на базі ДС групи №3 від величини k :

1 – ПНТ; 2 – ПВТ; 3 – ПП

Зі збільшенням концентрації ДФ від 1,0 % мас. до 10,0 % мас. спостерігається зменшення величин $\overline{x}_{\text{КС}}$ і $\overline{x}_{\text{П}}$, що свідчить про поліпшення колоїдної стабільності та змінення консистенції досліджуваних проб ПМ незалежно від групи ДС. У середині кожної групи найменші значення величини $\overline{x}_{\text{КС}}$ і $\overline{x}_{\text{П}}$ спостерігаються у проб ПМ з ПНТ, найбільші – у ПМ з

ПП, а ПМ, з ПВТ займають проміжні значення. Це характеризує здатність ДФ набухати та запобігати видаленню ДС з ПМ. Це, у свою чергу, сприяє утворенню міцної структури, яка залежить від індивідуальних властивостей ДІ і її сумісності з ДС.

Порівнюючи різні групи ДС між собою, слід зазначити, що зі збільшенням величини в'язкості оливи спостерігається значне поліпшення колоїдної стабільності та зміцнення структури ПМ, що зумовлює їх перехід до більш високих класів за NLGI.

Так, ПМ на базі ДС групи № 2 ($\bar{\nu}^{-100} = 26,20 \text{ мм}^2/\text{с}$) характеризуються найнижчими значеннями величини $\bar{x}_{\text{кc}}$ і $\bar{x}_{\text{п}}$ серед усіх розглянутих проб, ПМ на базі ДС групи №3 ($\bar{\nu}^{-100} = 6,80 \text{ мм}^2/\text{с}$) – найвищими. Інші проби за значенням показників $\bar{x}_{\text{кc}}$ і $\bar{x}_{\text{п}}$ та у відповідності до в'язкості ДС, займають проміжне значення між ними.

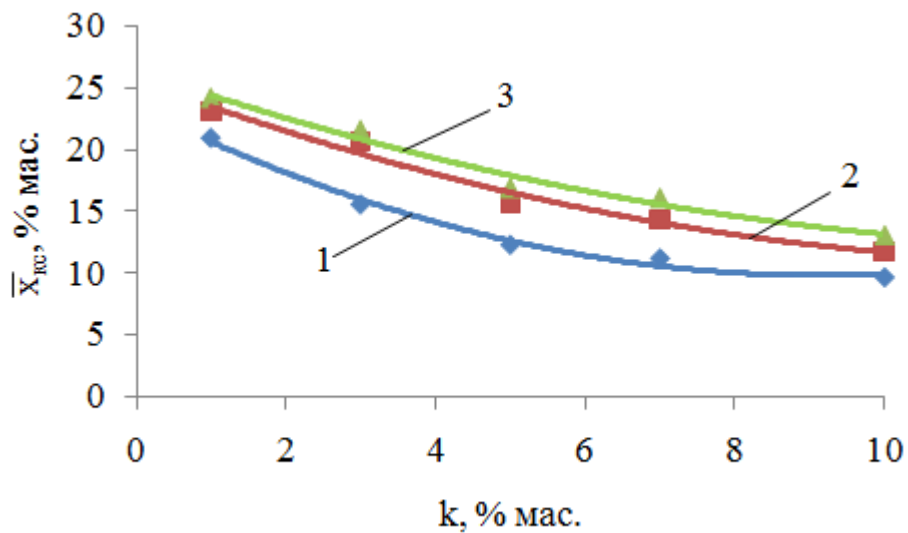


Рис. 4.13. Залежність $\bar{x}_{\text{кc}}$ ПМ на базі ДС групи №4 від величини k:

1 – ПНТ; 2 – ПВТ; 3 – ПП

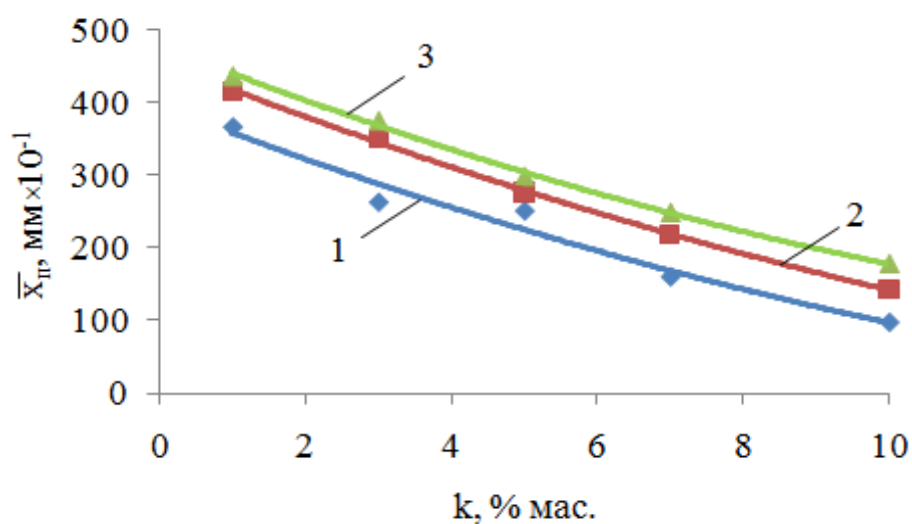


Рис. 4.14. Залежність $\bar{x}_n$ ПМ на базі ДС групи №1 від k:
1 – ПНТ; 2 – ПВТ; 3 – ПП

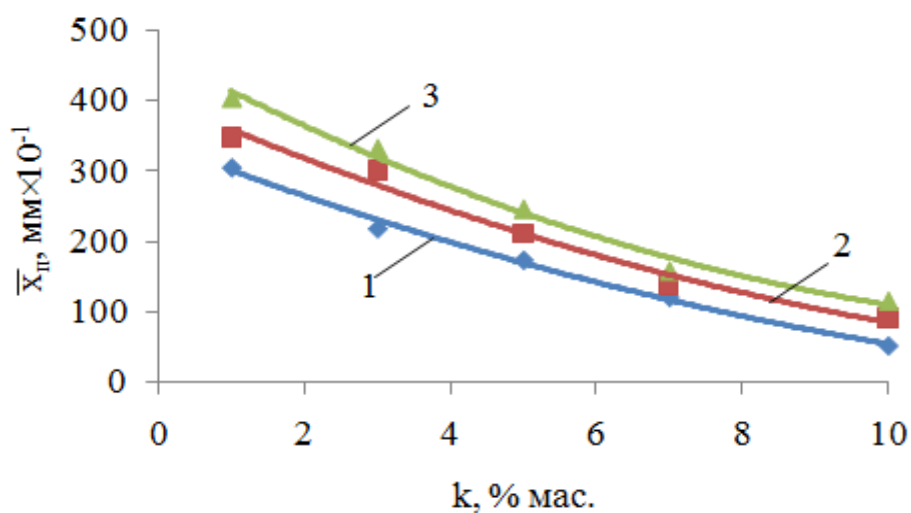


Рис. 4.15. Залежність $\bar{x}_n$ ПМ на базі ДС групи №2 від k:
1 – ПНТ; 2 – ПВТ; 3 – ПП

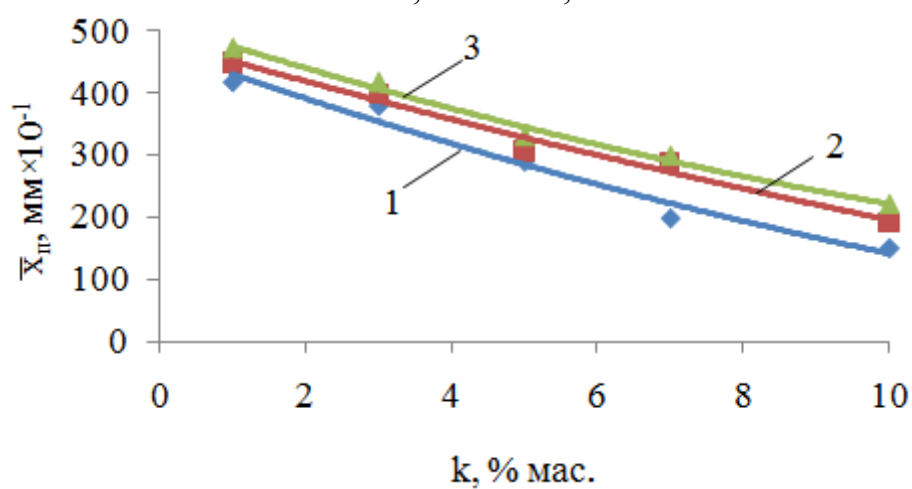


Рис. 4.16. Залежність $\bar{x}_n$ ПМ на базі ДС групи №3 від k:
1 – ПНТ; 2 – ПВТ; 3 – ПП

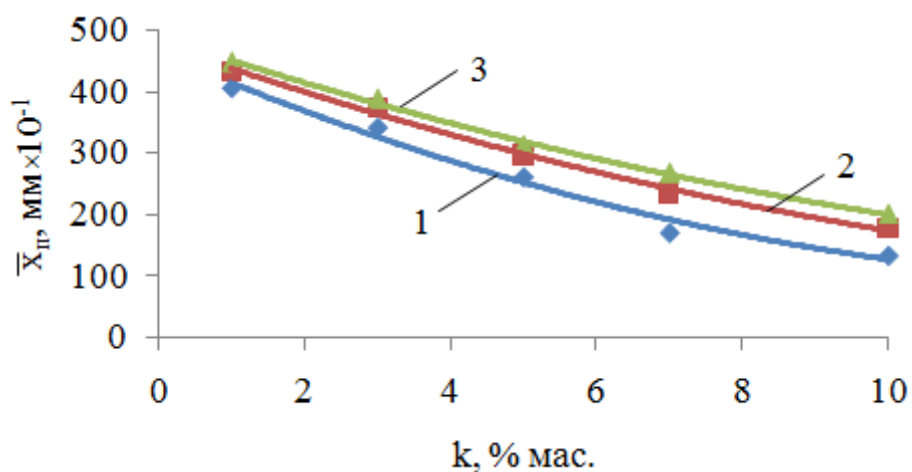


Рис. 4.17. Залежність $\bar{X}_n$ ПМ на базі ДС групи №4 від k:
1 – ПНТ; 2 – ПВТ; 3 – ПП

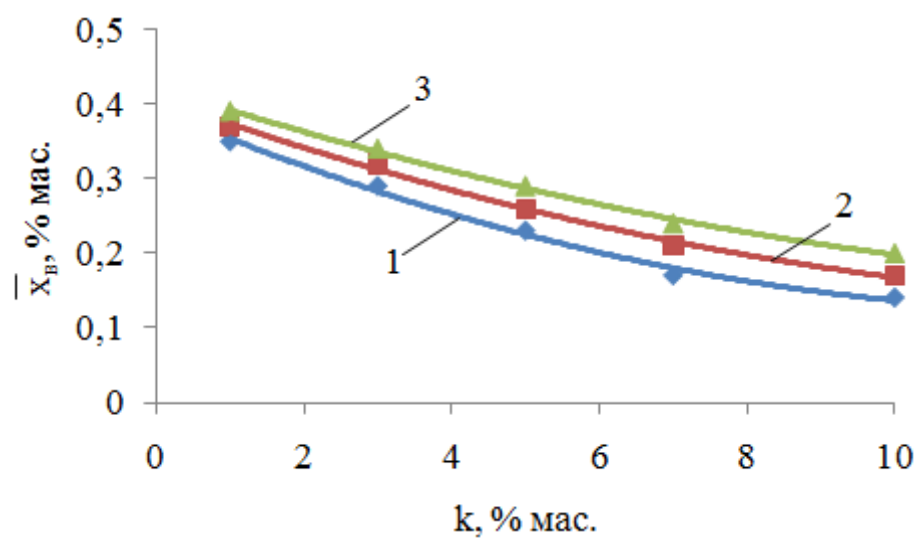


Рис. 4.18. Залежність $\bar{X}_n$ ПМ на базі ДС групи №1 від k:
1 – ПНТ; 2 – ПВТ; 3 – ПП

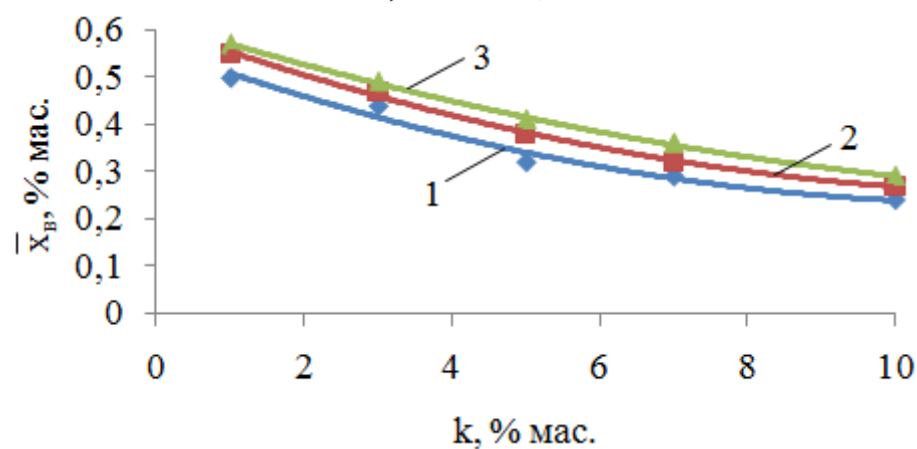


Рис. 4.19. Залежність $\bar{X}_n$ ПМ на базі ДС групи №2 від k:
1 – ПНТ; 2 – ПВТ; 3 – ПП

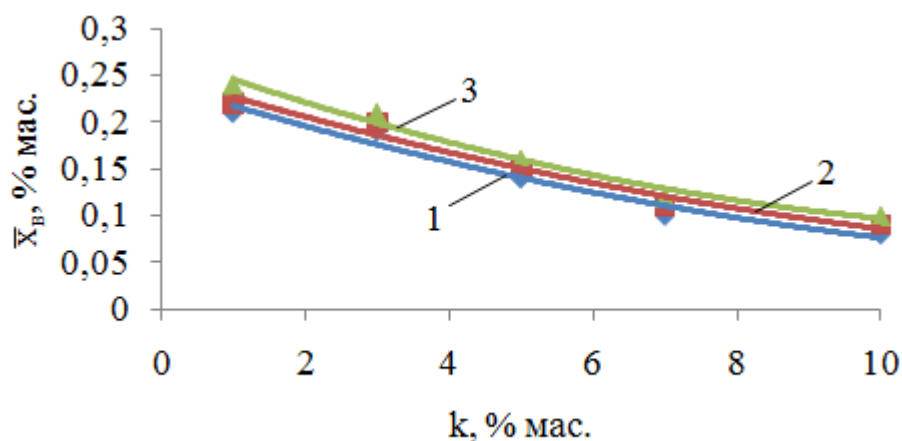


Рис. 4.20. Залежність $\overline{x}_B$ ПМ на базі ДС групи №3 від k:
1 – ПНТ; 2 – ПВТ; 3 – ПП

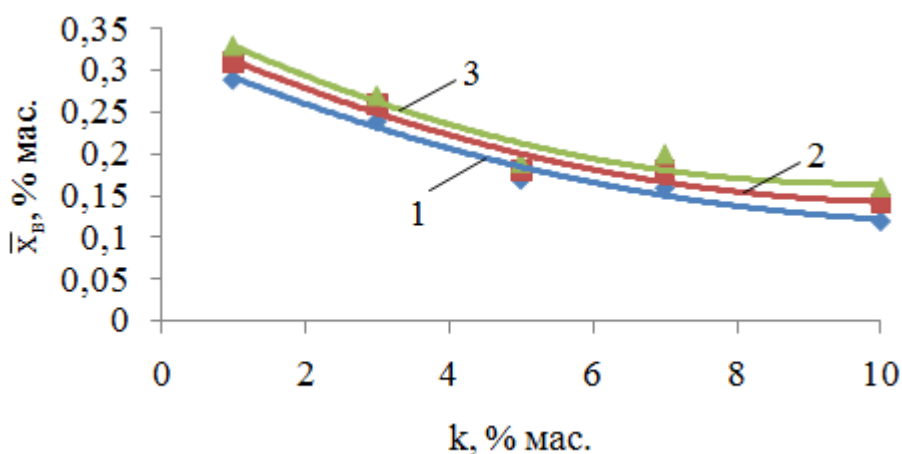


Рис. 4.21. Залежність $\overline{x}_B$ ПМ на базі ДС групи №4 від k:
1 – ПНТ; 2 – ПВТ; 3 – ПП

Збільшення величини k призводить до зменшення величини $\overline{x}_B$ ПМ. При $k = 10,0$ % мас. величина $\overline{x}_B$ для усіх досліджуваних ПМ, коливаються у досить вузькому діапазоні – 0,08-0,29 % мас. Також слід зазначити, що найменші значення величини $\overline{x}_B$ спостерігаються у проб ПМ з ПНТ, найбільші – у ПМ з ПП, а ПМ, з ПВТ, займають проміжні значення між ПМ з ПНТ та ПП. На це, як і у випадку з колоїдною стабільністю, впливає здатність полімеру набухати та утримувати ДС, зокрема легкі вуглеводневі фракції у ПМ.

Величина $\overline{x}_b$ суттєвим образом залежить і від термічної стійкості ДС, зокрема від інтенсивності накопичення у ньому легких фракцій при експлуатації та під час нагрівання при проведенні технологічного процесу виробництва ПМ. Отже, найбільші значення $\overline{x}_b$ спостерігаються у ПМ на базі ДС групи №2 (максимальне значення, дорівнює 0,57 % мас.), найменше – у ПМ на базі ДС групи №3 (максимальне значення, дорівнює 0,24 % мас.). ПМ на базі інших груп займають проміжне значення між ними.

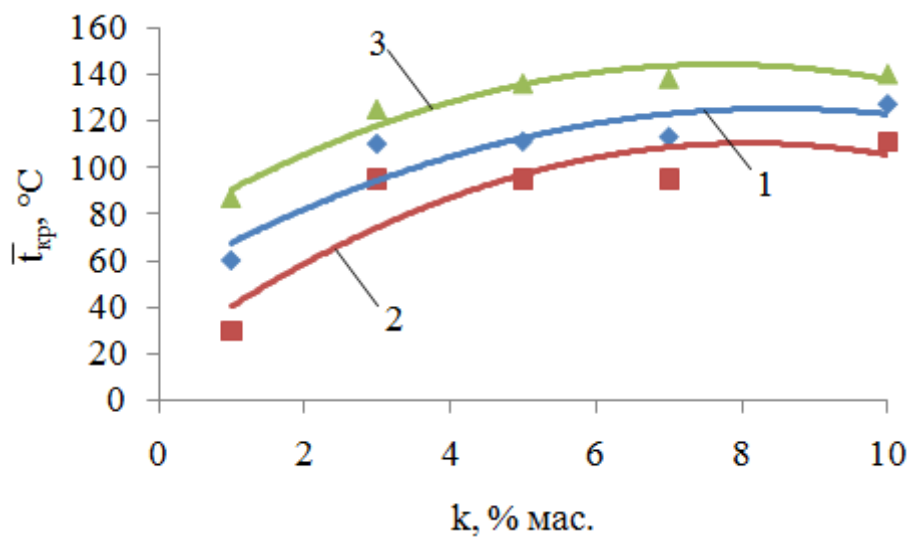


Рис. 4.22. Залежність $\overline{t}_{кр}$ ПМ на базі ДС групи №1 від k:
1 – ПНТ; 2 – ПВТ; 3 – ПП

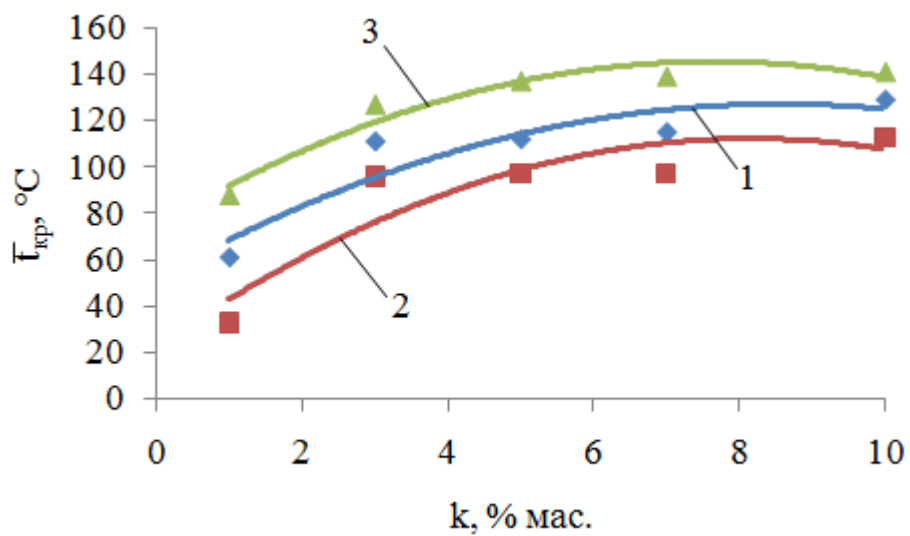


Рис. 4.23. Залежність $\overline{t}_{кр}$ ПМ на базі ДС групи №2 від k:
1 – ПНТ; 2 – ПВТ; 3 – ПП

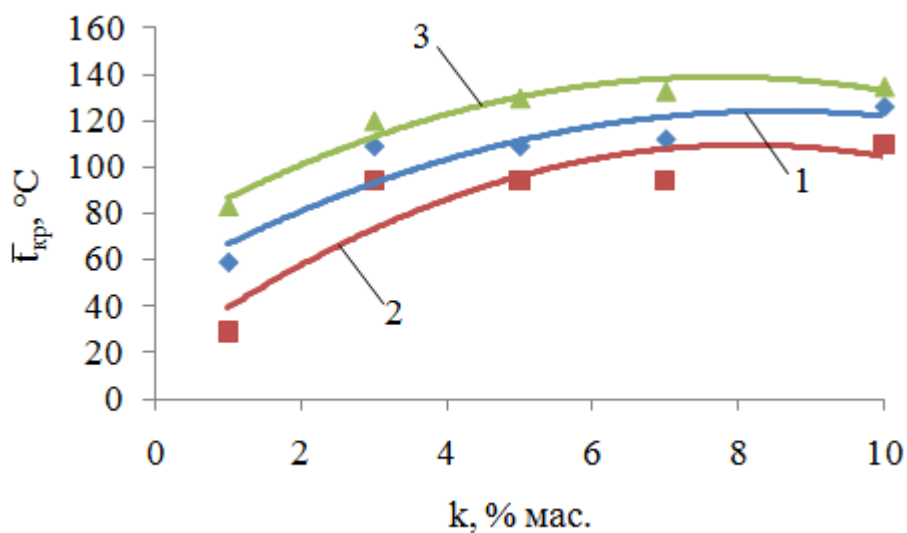


Рис. 4.24. Залежність $\overline{t_{кр}}$ ПМ на базі ДС групи №3 від k :
1 – ПНТ; 2 – ПВТ; 3 – ПП

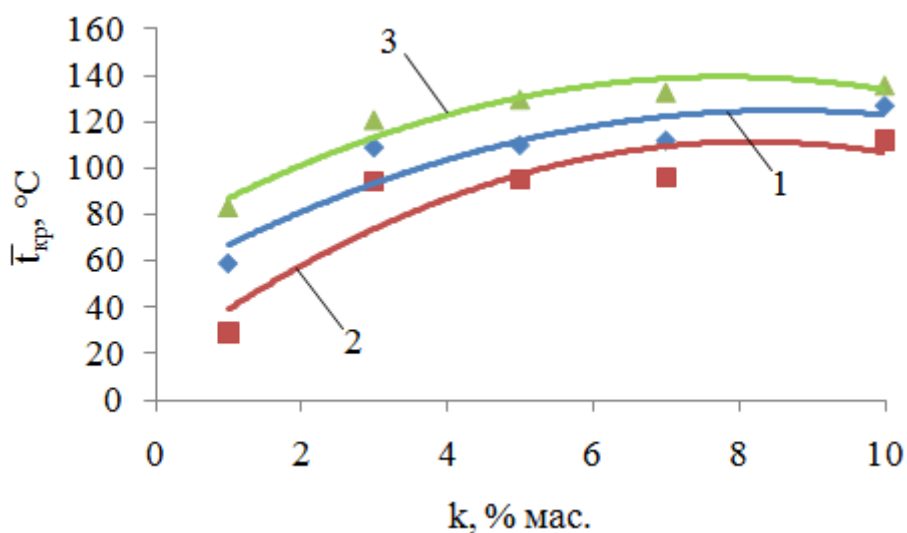


Рис. 4.25. Залежність $\overline{t_{кр}}$ ПМ на базі ДС групи №4 від k :
1 – ПНТ; 2 – ПВТ; 3 – ПП

Незалежно від групи ДС величини показників $\overline{t_{кр}}$ і $\overline{t_{сп}}$ ПМ, зростає зі збільшенням величини k , і поступово наближається до температури плавлення полімеру.

Зі збільшенням в'язкості ДС спостерігається деяке збільшення величини $\overline{t_{кр}}$ і $\overline{t_{сп}}$, що зумовлено підвищенням колоїдної стабільності ПМ.

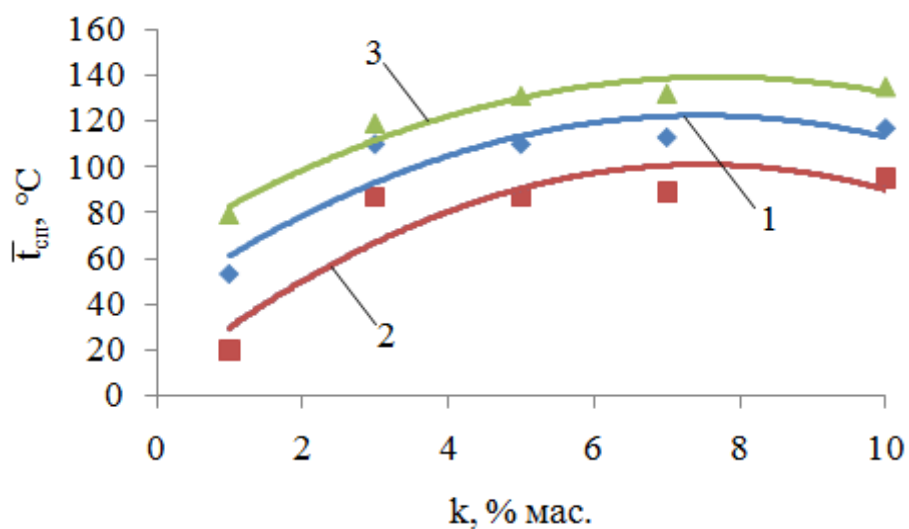


Рис. 4.26. Залежність $\bar{t}_{cp}$ ПМ на базі ДС групи №1 від k :
1 – ПНТ; 2 – ПВТ; 3 – ПП

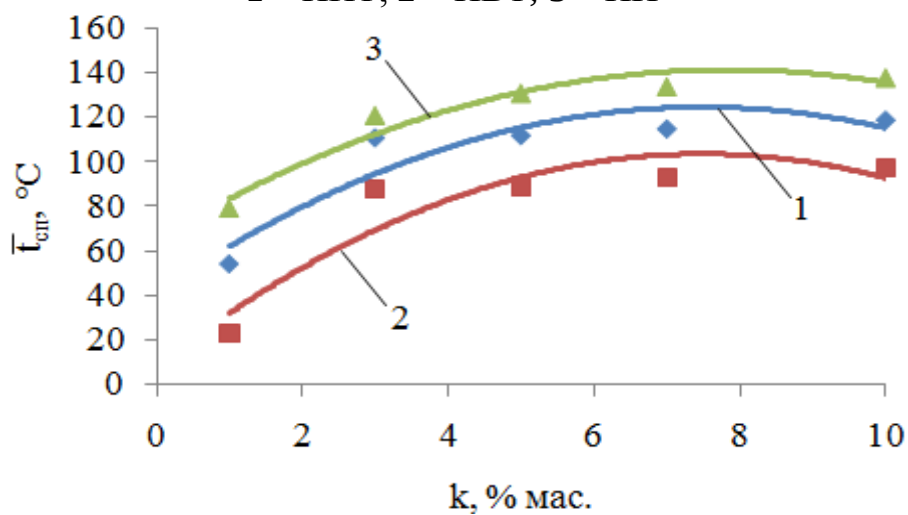


Рис. 4.27. Залежність $\bar{t}_{cp}$ ПМ на базі ДС групи №2 від k :
1 – ПНТ; 2 – ПВТ; 3 – ПП

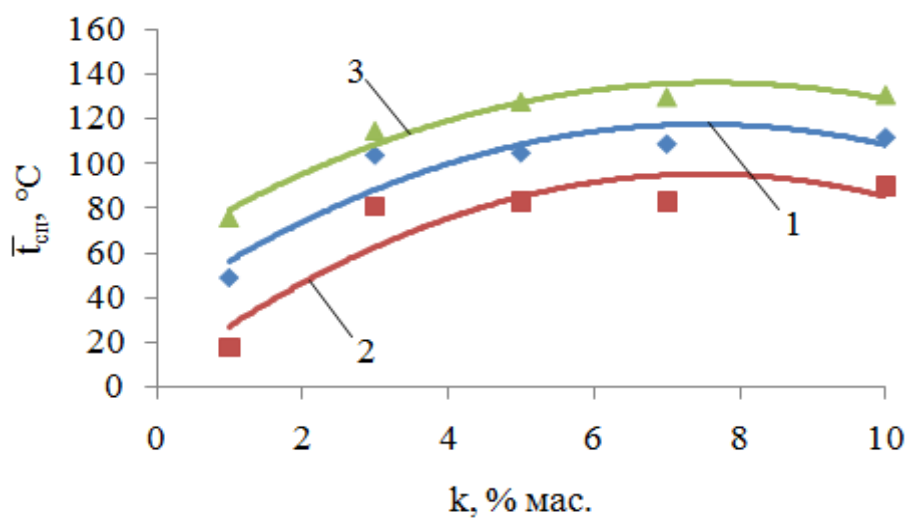


Рис. 4.28. Залежність $\bar{t}_{cp}$ ПМ на базі ДС групи №3 від k :
1 – ПНТ; 2 – ПВТ; 3 – ПП

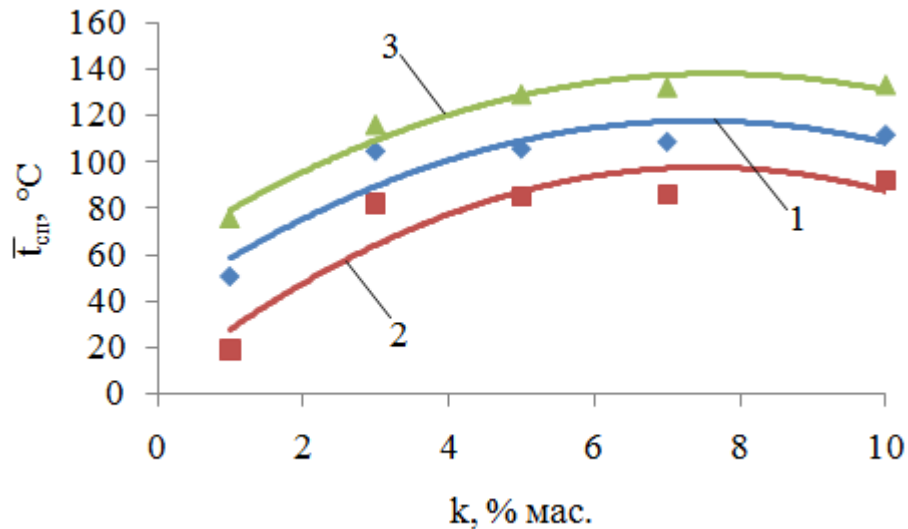


Рис. 4.29. Залежність $\overline{t_{cp}}$ ПМ на базі ДС групи №4 від k :
1 – ПНТ; 2 – ПВТ; 3 – ПП

Для ПМ на базі ДС груп №3 та №4, що мають близькі значення кінематичної в'язкості, різниця між величинами $\overline{t_{кр}}$ і $\overline{t_{cp}}$ коливається у рамках припустимої похибки вимірювання.

Згідно з роботою [32] розрахункові значення індексу кореляції, який визначає потужність та напрямок зв'язку між змінними для нелінійних залежностей, наведено у ДОДАТКУ Б, а результати регресійного аналізу функцій, отриманих вище, наведені у ДОДАТОКУ В.

Проведені нами дослідження показали, що не залежно від типу полімерної ДФ та групи ДС, зі збільшенням величини k відбувається зміна консистенції ПМ, про що свідчить зменшення величини показника $\overline{x_n}$. Тобто, спостерігається перехід ПМ, у відповідності до класифікації NLGI, від рідкої (клас 00) при $k=1,0$ % мас. до особливо твердої (клас 6) при $k=10,0$ % мас. Також на величину показника $\overline{x_n}$ отриманих нами ПМ істотно впливає і в'язкість ДС: чим вона більша, тим менша величина $\overline{x_n}$ при рівних інших умовах.

Зі збільшенням величини k та ступеню дисперсності полімерної ДФ, зменшується величина показників $\overline{x}_b$, $\overline{x}_{kc}$, що зумовлено підвищенням стабільності ПМ у наслідок набухання полімерної ДФ та здатністю утворювати структурний каркас, у середині якого, капілярними силами утримується ДС – рідка олива. При цьому, дуже важливе значення відіграє в'язкість ДС, чим вона більша, тим більш стабільним є отримане на його базі ПМ [33].

Підвищення величини показників $\overline{t}_c$ та $\overline{t}_{кр}$, у більшій мірі визначається індивідуальними властивостями полімерної ДФ, наприклад температурою плавлення, і в меншій – властивостями ДС.

Таким чином, представлені вище данні повністю підтверджують гіпотезу, що викладена нами у РОЗДІЛ 3 та можуть бути використані при виробництві широко спектру ПМ різного функціонального призначення.

4.1.5. Визначення оптимальної концентрації полімерної ДФ.

ДФ відноситься до числа основних компонентів у складі ПМ, який у першу чергу, зумовлює температурні діапазони їх застосування, та значно підвищує водостійкість та стійкість ПМ до впливу агресивних середовищ. Концентрація ДФ буде визначати числове значення цих показників якості, у відповідності до, яких визначають місце та умови застосування ПМ. Також, від концентрації ДФ залежить тривалість здійснення технологічних операцій при виробництві ПМ та собівартість кінцевого продукту.

Отже, вибір оптимальної концентрації ДФ є важливою задачею, яку необхідно вирішувати на стадії розробки рецептур ПМ і враховувати при проектуванні виробництва.

При визначенні оптимальної концентрації ДФ необхідно ввести термін «критерій оптимізації» – значення кількісного показника або співвідношення, що характеризує екстремум цільової функції системи.

Використовуючи інформацію, наведену у технічній літературі, зауважимо, що при збільшенні концентрації полімерноїДФ (k, % мас.) поліпшуються деякі властивості ПМ, про що свідчить збільшення числових значень його показників якості.

Але, очевидно, що при $k \rightarrow \infty$ ПМ втрачає свої властивості та набуває властивостей полімеру, що неодмінно буде відображатися на значеннях показників якості ПМ. В деяких випадках зміна властивостей має позитивний характер. Наприклад, змінюється ЕДВ ПМ, його консистенція, воно переходить з класу дуже рідких до класу напівтвердих і навіть твердих ПМ, збільшується верхня межа температурного діапазону застосування ПМ.

Однак, враховуючи, що адгезійні властивості полімерів залежать від наявності полярних груп (чим більше цих груп містить полімер і чим більше їх дипольні моменти, тим зазвичай вище його адгезійні властивості), а поліетилени та поліпропілен відносяться до неполярних поліолефінів, які характеризуються низькими адгезійними властивостями [34, 35]. Окрім наявності функціональних груп, на адгезійні властивості полімерів впливає величина молекулярного ваги і структура молекули. Так, у рамках класу поліолефінів, при збільшенні молекулярної ваги полімеру підвищується когезія і зазвичай знижується адгезія. При збільшенні концентрації полімеру понад певного значення (екстремальна концентрація) у ПМ буде відбуватися стрімке погіршення адгезійних властивостей.

При визначенні показників якості ПМ для цільової функції системи, на нашу думку, найбільш доцільним буде вибрати ті, що безпосередньо визначають умови застосування ПМ, а саме температурний і швидкісний діапазон.

Тоді, цільова функція системи може прийняти наступний вигляд:

$$t_{кр} = f(k) \quad (4.2)$$

$$ADG = f(k) \quad (4.3)$$

де $t_{кр}$ – температура краплепадіння ПМ, °С;

ADG – адгезійні властивості ПМ, числове значення яких буде залежати від методу визначення, од. (останній показник має застосовуватися з метою порівняння різних досліджуваних матеріалів).

У графічному вигляді, з урахуванням обраних показників якості ПМ, цільову функцію системи можна представити у вигляді, наведеному на рис. 4.30–4.31.

Для функції $t_{кр} = f(k)$ область I характеризує зростання числового значення показника $t_{кр}$ при зростанні k . Це спостерігається до досягнення певного значення $t_{крmax}$, величина якого обумовлена температурою плавлення полімерної ДФ.

Далі при збільшенні у ПМ величини k , подальше зростання величини $t_{кр}$ вже не спостерігається (Область II). Отже, значення k , після якого не спостерігається зростання величини $t_{кр}$, тобто значення, що лежить на границі між областю I та II, можна вважати оптимальним значенням ($k_{опт}$).

Для функції $ADG = f(k)$ спостерігається дещо інша картина. Так, в області I спостерігається зростання величини ADG зі збільшенням k до досягнення певного значення ADG_{max} .

Дана область характеризує змінення консистенції ПМ при збільшенні величини k , тобто перехід від класу 000 (дуже рідка) до класу 3 (напівтверда) або 4 (тверда) по класифікації NLGI.

У області II зі збільшенням величини k спостерігається перехід ПМ у клас 5 (дуже тверда), або навіть 6 (особливо тверда). При цьому, у наслідок зменшення кількості молекул ДС, які на поверхні частинок полімерної ДФ утворюють адсорбційний шар, значно погіршуються адгезійні властивості ПМ, про що свідчить зниження величини ADG.

Отже, величину k , яка відповідає значенню ADG_{max} , можна вважати екстремумом функції $ADG = f(k)$ і оптимальним значенням ($k_{опт}$).

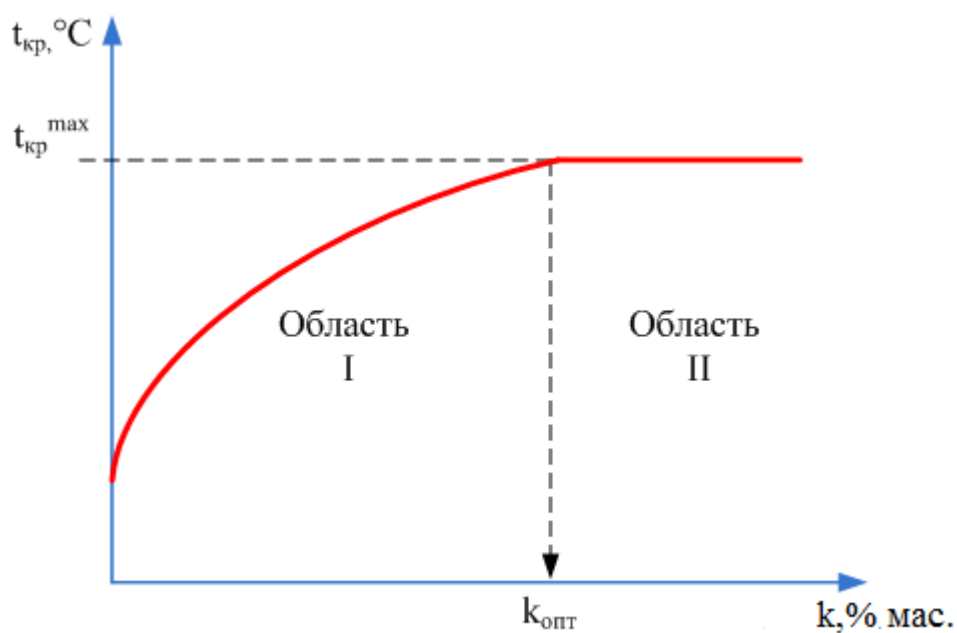


Рис. 4.30. Графічний вигляд цільової функції $t_{кр} = f(k)$

Тоді, на підставі інформації, що наведена вище, область оптимальних значень для функції $t_{кр} = f(ADG)$ буде обмежена мінімально допустимими значеннями величин $t_{кр}$ та ADG (див. рис. 4.32).

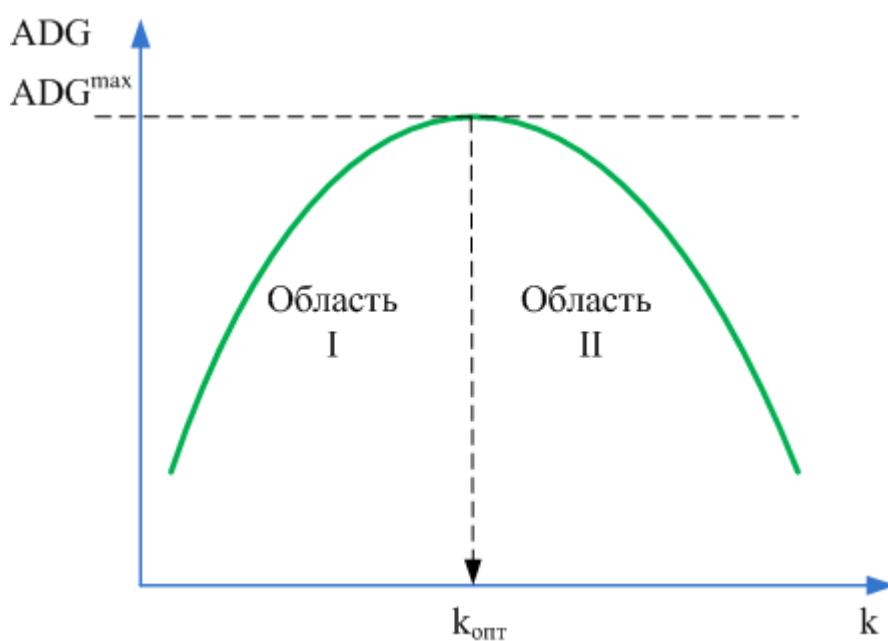


Рис. 4.31. Графічний вигляд цільової функції $ADG = f(k)$

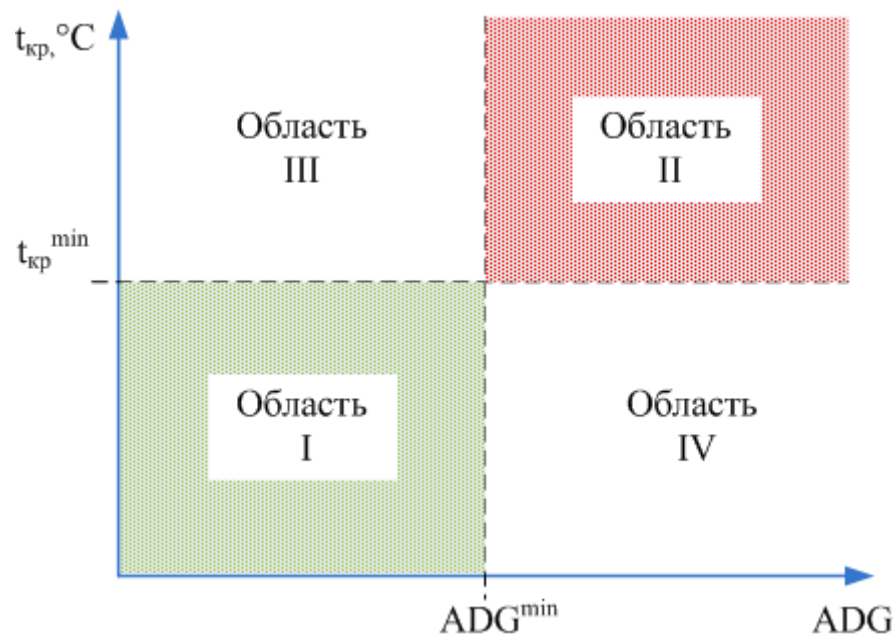


Рис. 4.32. Графічний вигляд області оптимальних значень цільової функції

$$t_{кр} = f(ADG)$$

Значення $t_{кр}^{min}$ та ADG^{min} для кожного виду ПМ встановлюються індивідуально, в залежності від умов його застосування.

Область I характеризується незадовільними експлуатаційними властивостями і може відповідати ПМ, які отримані з порушенням технологічного регламенту виробництва, тобто не кондиційної продукції, що підлягає переробці, або утилізації.

Область II можна вважати областю оптимальних значень, що відповідає універсальним ПМ, які внаслідок своїх високих експлуатаційних властивостей можуть застосовуватися у достатньо широкому діапазоні умов експлуатації (наприклад, антифрикційні ПМ).

Області III і IV відповідають спеціальним видам ПМ, які завдяки покращенню однієї з своїх властивостей знаходять дуже вузьке застосування у специфічних умовах (наприклад, консерваційні, залізничні та канатні).

Для визначення оптимальної концентрації полімерної ДФ у ПМ також можна використовувати графіки функції, що побудовані у наступних

системах координат: «ЕДВ – концентрація ДФ», «пенетрація – концентрація ДФ», «температура сповзання – концентрація ДФ» та інші.

Вигляд цільової функції при визначенні області оптимальних значень (див. рис. 4.32) може змінюватися в залежності від обраних показників якості, що будуть характеризувати здатність ПМ, виконувати свої функції у специфічних умовах його застосування.

Використовуючи запропонований нами метод визначення адгезійних властивостей ПМ з використанням центрифуги, визначимо ADG по величині критичної швидкості обертання $\omega_{кр}$ при якій $A=50\%$.

На базі отриманих даних, побудуємо графіки функції $\omega_{кр}=f(k)$, за якими визначимо оптимальну концентрацію ДФ для кожної групи ДС (див. рис. 4.33-4.35).

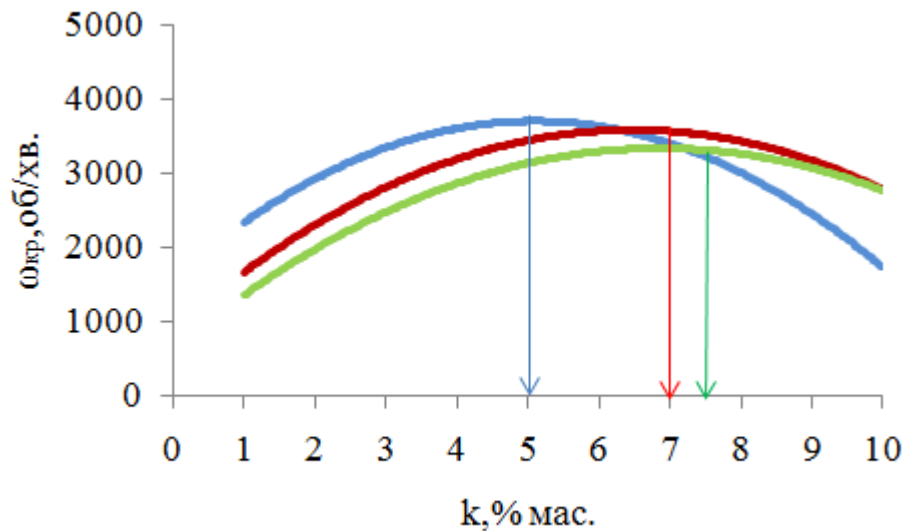


Рис. 4.33. Залежність величини $\omega_{кр}$ ПМ на базі ДС групи №1 від величини k :

1 – ПНТ; 2 – ПВТ; 3 – ПП

Проведені нами дослідження показали, що зі збільшенням величини k , спостерігається зростання величини ADG, що виражена у $\omega_{кр}$, до певного максимального значення. Далі, при збільшенні k , величина ADG знижується, що свідчить про погіршення адгезійних властивостей ПМ.

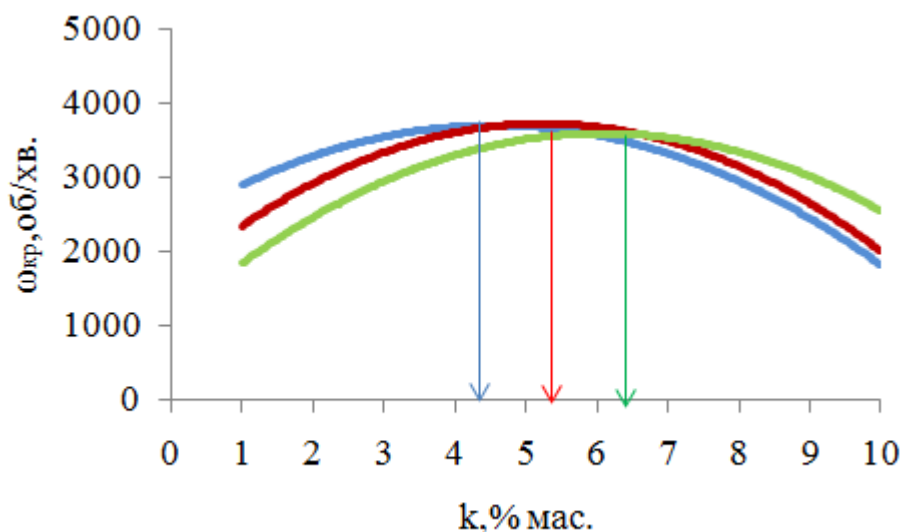


Рис. 4.34. Залежність величини $\omega_{кр}$ ПМ на базі ДС групи №2 від величини k :
1 – ПНТ; 2 – ПВТ; 3 – ПП

Отже, значення ADG, при якій $\omega_{кр}$ досягає свого максимального значення, є точкою екстремуму функції $\omega_{кр}=f(k)$, а значить і функції $ADG=f(k)$. У такому разі, відповідну їй величину k , можна вважати оптимальним значенням для розглянутого діапазону значень.

Зазначимо, що оптимальні значення величини k залежать і від в'язкості ДС та здатності полімеру утримувати її у складі ПМ.

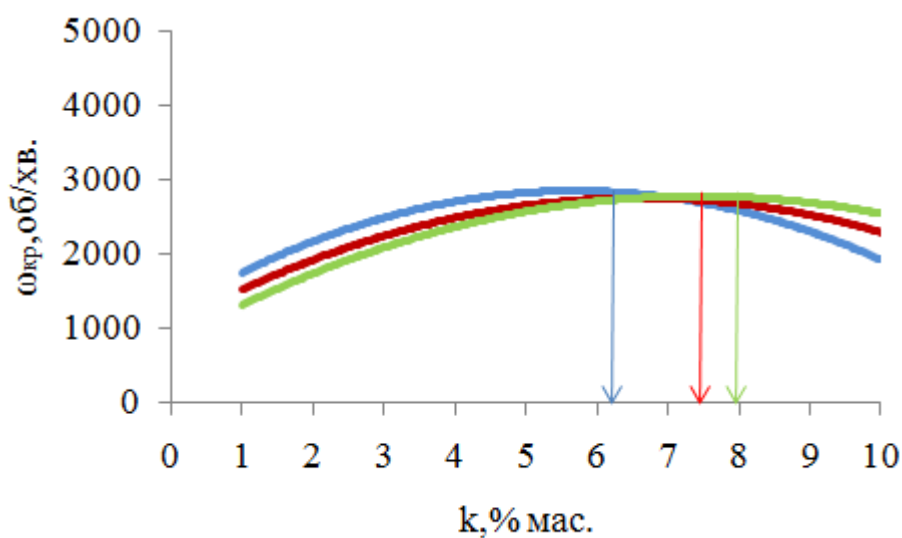


Рис. 4.35. Залежність величини $\omega_{кр}$ ПМ на базі ДС групи №3 та №4 від величини k : 1 – ПНТ; 2 – ПВТ; 3 – ПП

ПМ на базі ДС груп №3 та №4, зважаючи на досить близькі значення кінематичної в'язкості, що зумовлюють повну ідентичність отриманих залежностей, представлені на одному графіку (див. рис. 4.34).

Так, оптимальне значення величини k для ПМ, які отримані на базі різних груп ДС, розраховане за допомогою залежностей, представлених на рис. 4.33-4.35, наведено у табл. 4.9.

Таблиця 4.9

Оптимальні значення величини k , для різних
Компонентів ПМ

Група ДС	Числове значення k , % мас. для кожного типу полімеру		
	ПНТ	ПВТ	ПП
Група №1	5,0	7,0	7,5
Група №2	4,3	5,2	6,2
Група №3 та №4	6,3	7,4	8,0

4.1.6. Дослідження адгезійних властивостей ПМ з вторинної сировини.

Припустимо, що окрім концентрації ДФ на адгезійні властивості ПМ впливають такі фактори, як товщина шару та температура ПМ [36-39].

Для підтвердження цього припущення нами були проведені лабораторні дослідження, які включали у себе, визначення зміни величини A від кутової швидкості обертання ротору центрифуги (ω , об/хв.) при певній товщині шару випробуваних ПМ [40]. Проби ПМ, за допомогою набору пуансонів, які мали товщину 0,1, 0,5 та 1,0 мм наносилися на підготовлені металеві пластини, котрі розташовувалися у гніздах лабораторної центрифуги. Слід зазначити, що для максимальної відповідності до робочих умов ПМ в підшипнику ковзання, пластини з нанесеними на них пробами ПМ, розташовувалися у гніздах центрифуги паралельно осі обертання. Результати визначення проведених досліджень наведено на рис. 4.36–4.47.

Аналізуючи отриманні данні (див. рис. 4.36-4.47), зазначимо, що всі досліджувані проби ПМ до ω , рівній 2000 об/хв., практично повністю зберігаються на металевих пластинках.

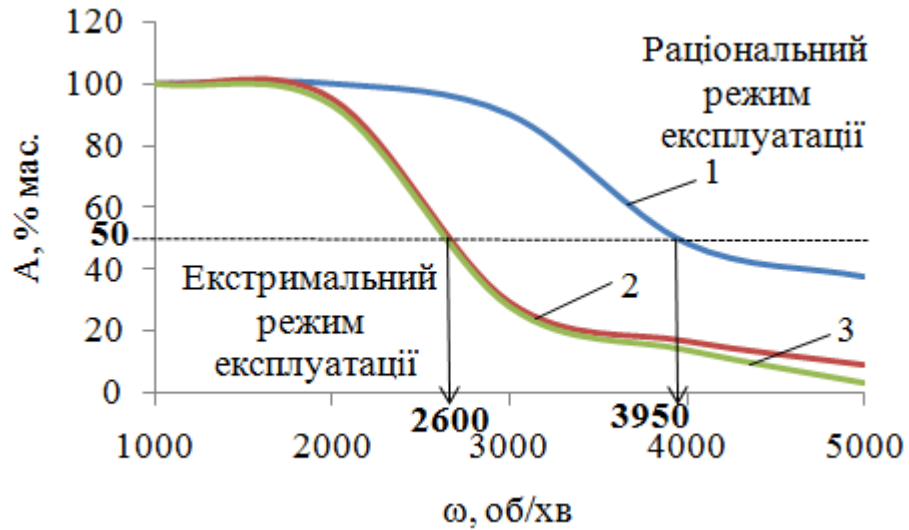


Рис. 4.36. Залежність величини A ПМ для ДС групи №1 від ω (ПНТ): 1- 0,1 мм; 2 – 0,5 мм; 3 – 1,0 мм

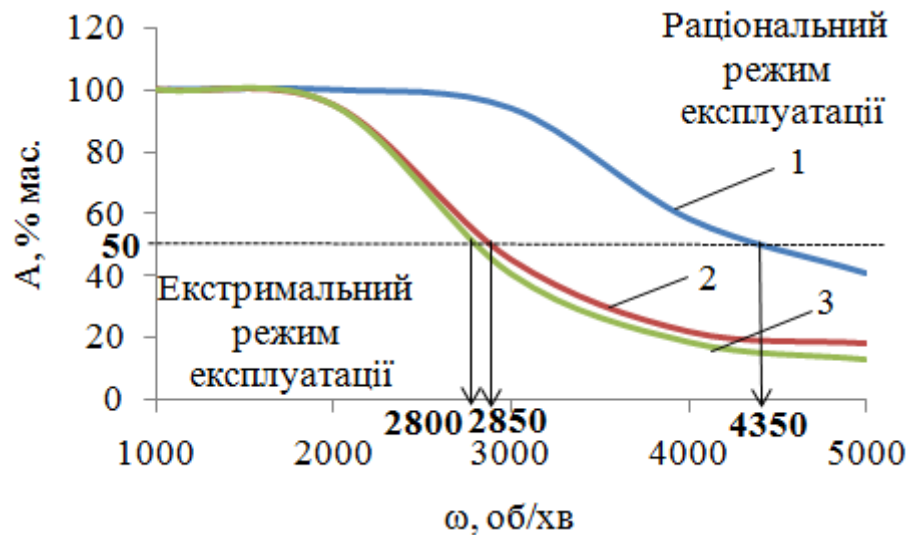


Рис. 4.37. Залежність величини A ПМ для ДС групи №2 від ω (ПНТ): 1- 0,1 мм; 2 – 0,5 мм; 3 – 1,0 мм

Значення A для проби ПМ на базі ДС групи №1 (див. рис.4.36) з товщиною шару 0,1 мм досягає граничного значення 50 %(мас.) при $\omega_{кр}$,

рівній 3950 об/хв., а для проби з товщиною шару 0,5 і 1,0 мм А досягає цього значення при 2600 об/хв. Таким чином, ці проби, у порівнянні з пробами ПМ на базі ДС групи №3 та №4, мають ліпші адгезійні властивості.

При підвищенні ω понад 2000 об/хв., у проб ПМ на базі ДС групи №3 (див. рис. 4.38) спостерігається стрімке зменшення залишкової кількості ПМ на пластинках. Так, проба з товщиною шару 0,1 мм досягає граничного значення 50 % мас. при $\omega_{кр}$, рівній 2950 об/хв., а проби з товщиною шару 0,5 і 1,0 мм досягають цього значення лише при 2450 об/хв. Аналогічна картина спостерігається і для ПМ на базі ДС групи №4, але з дещо більшими значеннями $\omega_{кр}$ (див. рис. 4.39).

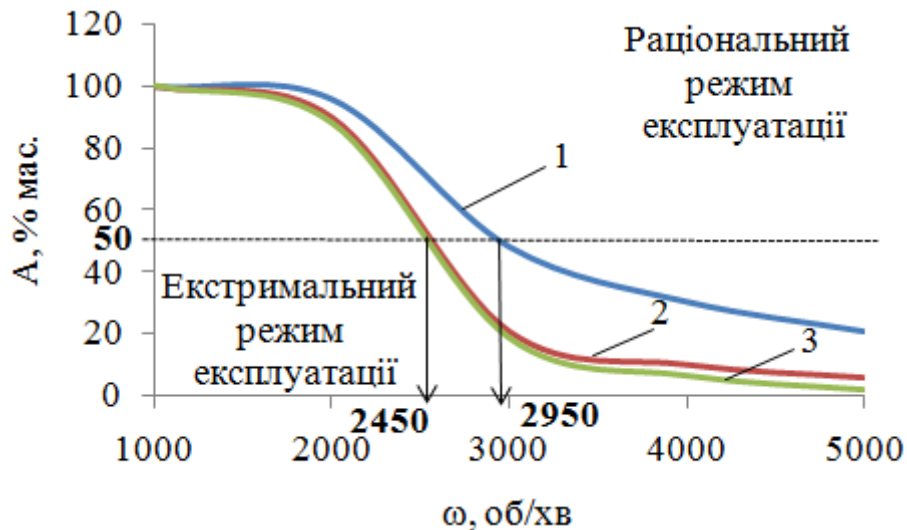


Рис. 4.38. Залежність величини А ПМ для ДС групи №3 від ω (ПНТ): 1- 0,1 мм; 2 – 0,5 мм; 3 – 1,0 мм

Що стосується проб ПМ на базі ДС групи №2 (див. рис. 4.37) то вони характеризуються ще більшими значеннями $\omega_{кр}$, при якій залишається 50 % початкової маси проби ПМ, ніж усі попередньо розглянуті проби. Для проби з товщиною шару 0,1 мм це значення дорівнює 4350 об/хв., а проби з товщиною шару 0,5 і 1,0 мм – 2850 і 2800 об/хв.

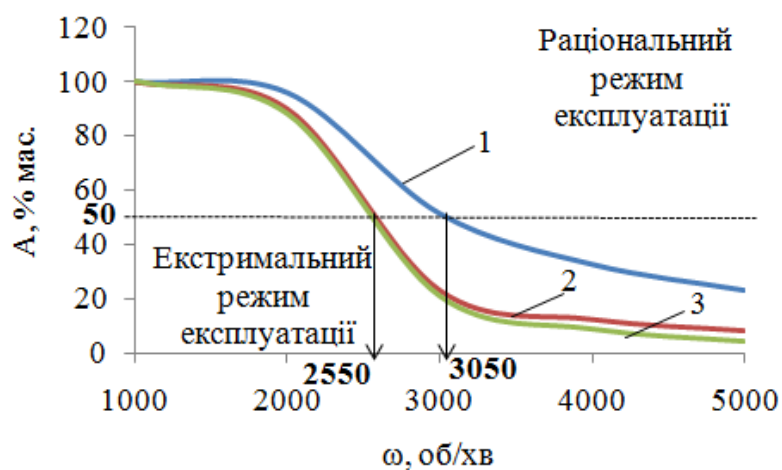


Рис. 4.39. Залежність величини A ПМ для ДС групи №4 від ω (ПНТ): 1- 0,1 мм; 2 – 0,5 мм; 3 – 1,0 мм

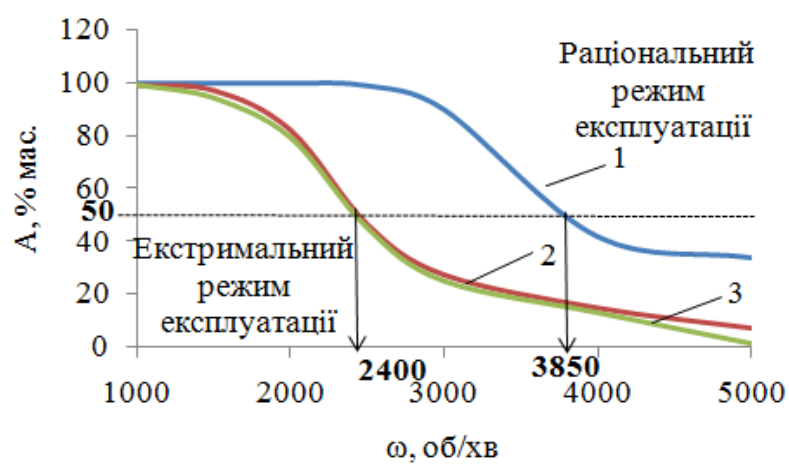


Рис. 4.40. Залежність величини A ПМ для ДС групи №1 від ω (ПВТ): 1- 0,1 мм; 2 – 0,5 мм; 3 – 1,0 мм

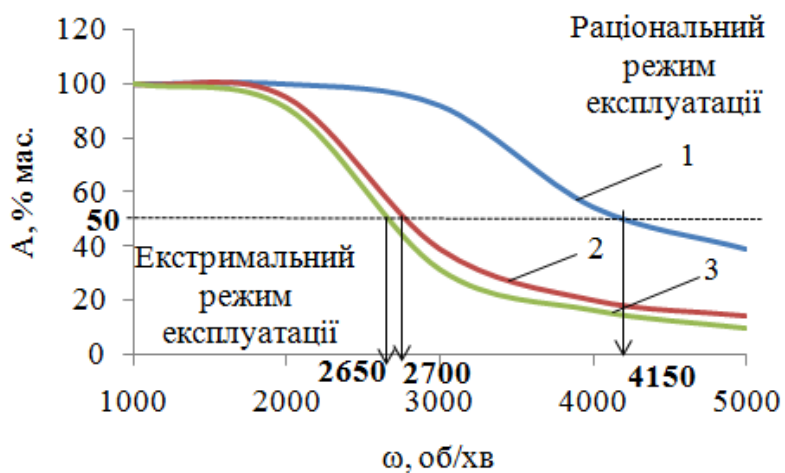


Рис. 4.41. Залежність величини A ПМ для ДС групи №2 від ω (ПВТ): 1- 0,1 мм; 2 – 0,5 мм; 3 – 1,0 мм

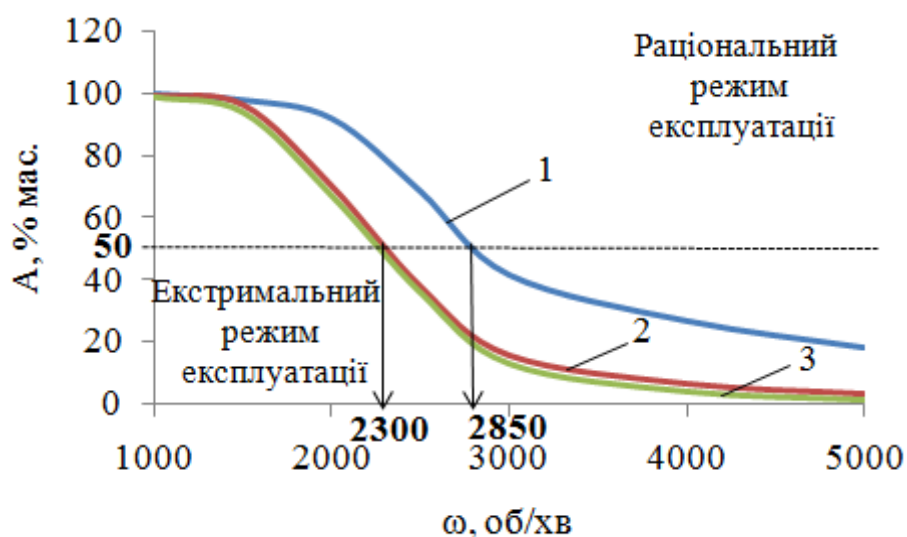


Рис. 4.42. Залежність величини А ПМ для ДС групи №3 від ω (ПВТ): 1- 0,1 мм; 2 – 0,5 мм; 3 – 1,0 мм

Проби ПМ на базі ДС групи №2, не залежно від товщини шару нанесення на металеву поверхню, мають найвищі значення $\omega_{кр}$ при досягненні граничного значення залишкової кількості ПМ, отже, володіють найвищими адгезійними властивостями, що значно розширює діапазон їхнього використання у підшипниках різного типу.

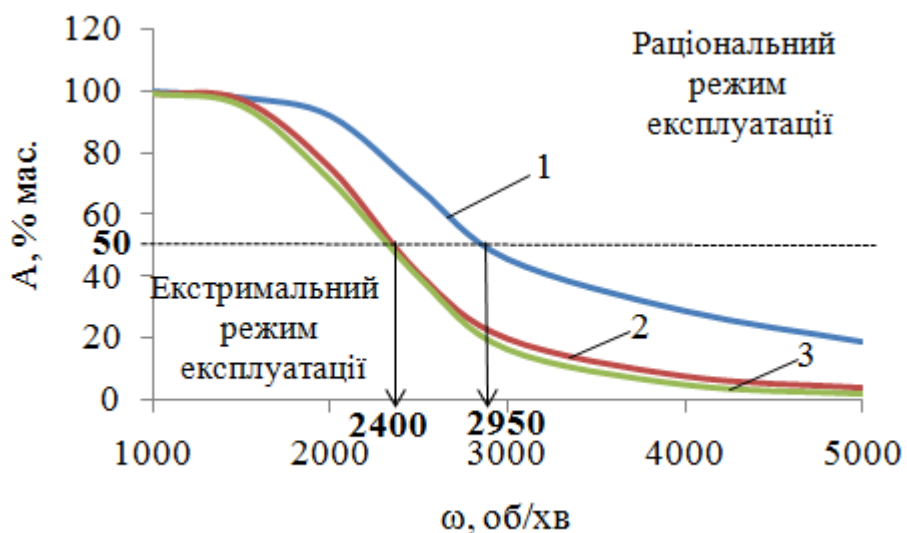


Рис. 4.43. Залежність величини А ПМ для ДС групи №4 від ω (ПВТ): 1- 0,1 мм; 2 – 0,5 мм; 3 – 1,0 мм

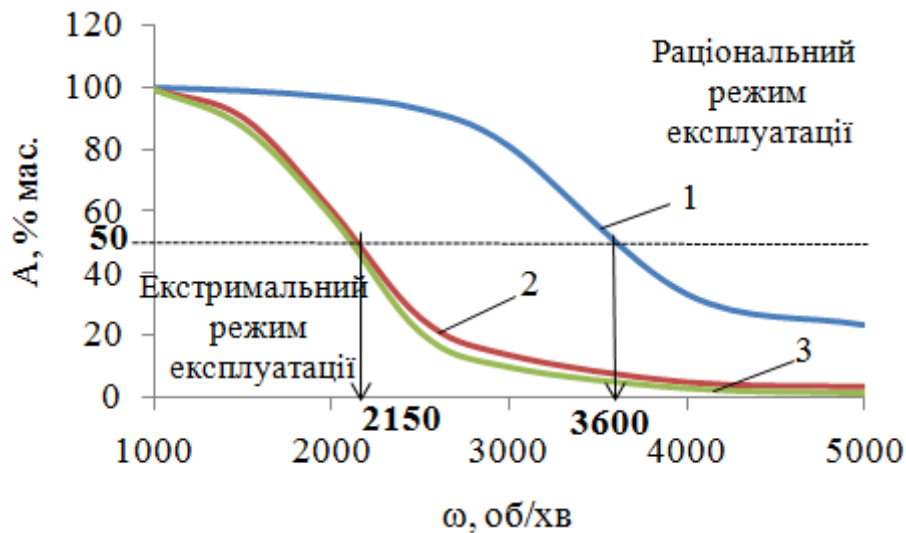


Рис. 4.44. Залежність величини A ПМ для ДС групи №1 від ω (ПП): 1- 0,1 мм; 2 – 0,5 мм; 3 – 1,0 мм

Розглядаючи залежності наведені на рис. 4.40 – 4.43 зауважимо, що у інтервалі значень ω до 1500 об/хв. ПМ практично повністю ($> 97\%$ мас.) зберігаються на металевих пластинах. При товщенні шару ПМ на рівні 0,1 мм, спостерігаються найбільш високі значення $\omega_{кр}$, серед яких найбільшим значенням володіє ПМ на базі ДС групи №2(4150 об/хв.). Найменше значення $\omega_{кр}$, що дорівнює 2950 об/хв. проявляється у ПМ, отриманих на базі ДС групи №3.

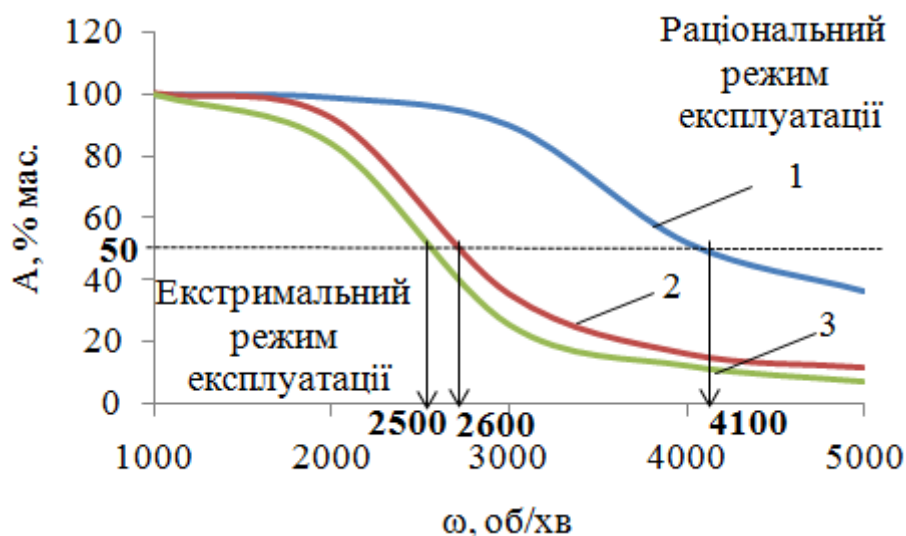


Рис. 4.45. Залежність величини A ПМ для ДС групи №2 від ω (ПП): 1- 0,1 мм; 2 – 0,5 мм; 3 – 1,0 мм

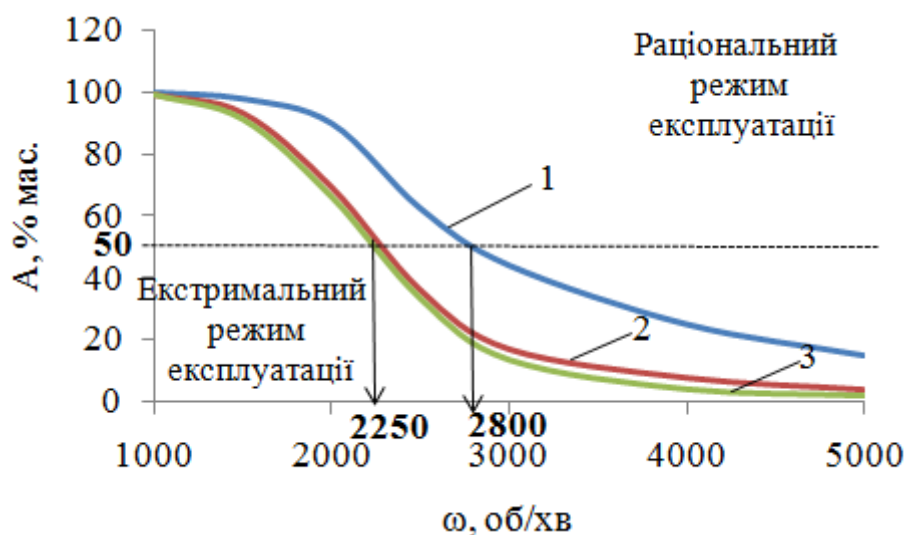


Рис. 4.46. Залежність величини А ПМ для ДС групи №3 від ω (ПП): 1- 0,1 мм; 2 – 0,5 мм; 3 – 1,0 мм

ПМ, отримані на базі інших груп ДС займають проміжне значення між ними. Це пояснюється з огляду на в'язкість ДС, чим вона більше, тим – більша швидкість відриву досліджуваного ПМ з металевої поверхні, при його випробуванні у центрифугі. Аналогічна картина спостерігається і при дослідженні ПМ, що містять ПП (див. рис. 4.44 – 4.47), але з меншими значеннями ω .

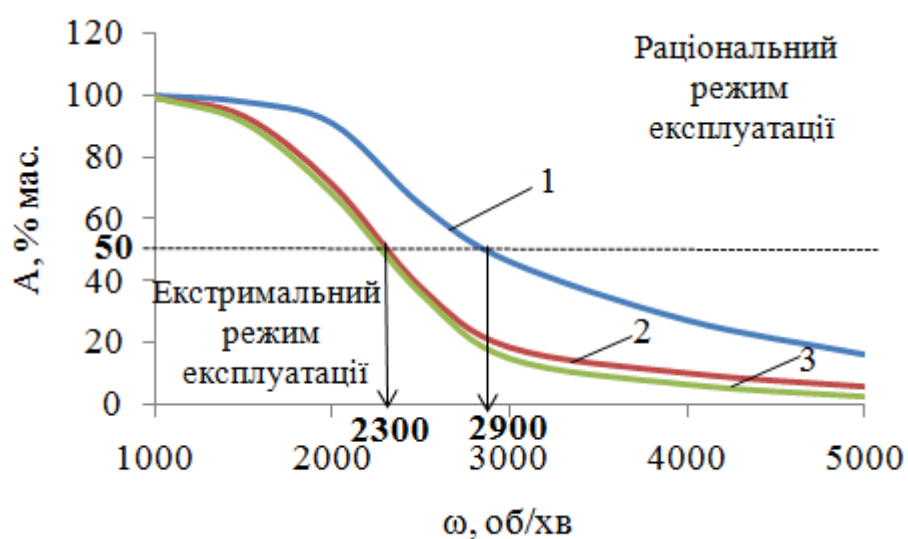


Рис. 4.47. Залежність величини А ПМ для ДС групи №4 від ω (ПП): 1- 0,1 мм; 2 – 0,5 мм; 3 – 1,0 мм

Розглядаючи тип полімерної ДФ, зауважимо, що незалежно від групи ДС, найбільшими значеннями $\omega_{кр}$ характеризуються ПМ, що містять ПНТ, найнижчими – ПП, а ПМ с ПВТ, займають проміжне значення між ними, що зумовлено здатністю полімеру утримувати ДС у загальному об'єму ПМ.

Отриманні експериментальні данні по кожному режиму експлуатації, в залежності від групи ДС та типу полімерної ДФ, описуються рівняннями регресії, що наведені у ДОДАТКУ Г.

Під час експлуатації підшипнику при надлишку або недостатній кількості у ньому ПМ, відбувається його перегрівання, що є негативним моментом при його експлуатації. Зменшення кількості ПМ у підшипнику, під час його експлуатації відбувається або в наслідок його викидання з підшипника, що зумовлено зносом його конструктивних елементів, або низькими адгезійними властивостями ПМ, на які значно впливає температура в підшипнику. Так, наприклад, в роботі [37] встановлено, що для ПМ при зменшенні температури її нанесення на металеву поверхню підшипнику на 10 °С, спостерігається значне поліпшення його адгезійних властивостей. Отже, без вивчення впливу температури на адгезійні властивості ПМ, зокрема визначення інтервалу робочих температур мастила у вузлах агрегатів різного призначення, неможливе їх практичне застосування.

Дослідження впливу температури на адгезійні властивості ПМ, отриманих з вторинної сировини представлено у роботі [41]. Визначення адгезійних властивостей ПМ, отриманих на різних групах ДС проводилося з використанням запропонованого нами вище методу та представлено на рис. 4.48-4.59. При цьому, товщина шару досліджуваних ПМ, що були нанесені на металеві пластини, які розташовувалися у гніздах лабораторної центрифуги, складала 0,1мм. Для мастила на базі ДС групи №1 (див. рис. 4.48) при температурі 20 °С зменшення кількості ПМ до граничного значення спостерігається при швидкості обертання, рівній 3950 об/хв., при 50 °С – це вже 3700 об/хв., а при 100 °С $\omega_{кр}$ становить 3550 об/хв.

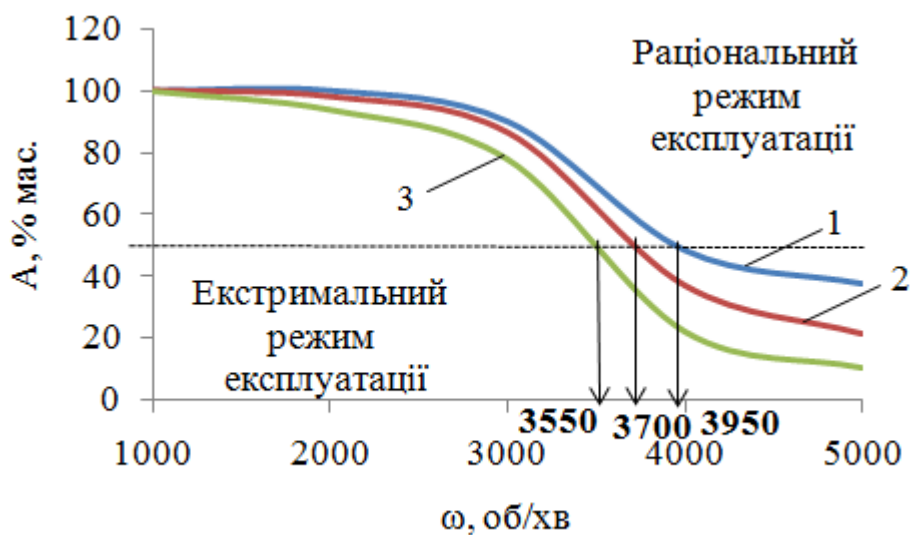


Рис. 4.48. Залежність величини A ПМ для ДС групи №1 від ω (ПНТ): 1 – 20°C; 2 – 50°C; 3 – 100°C

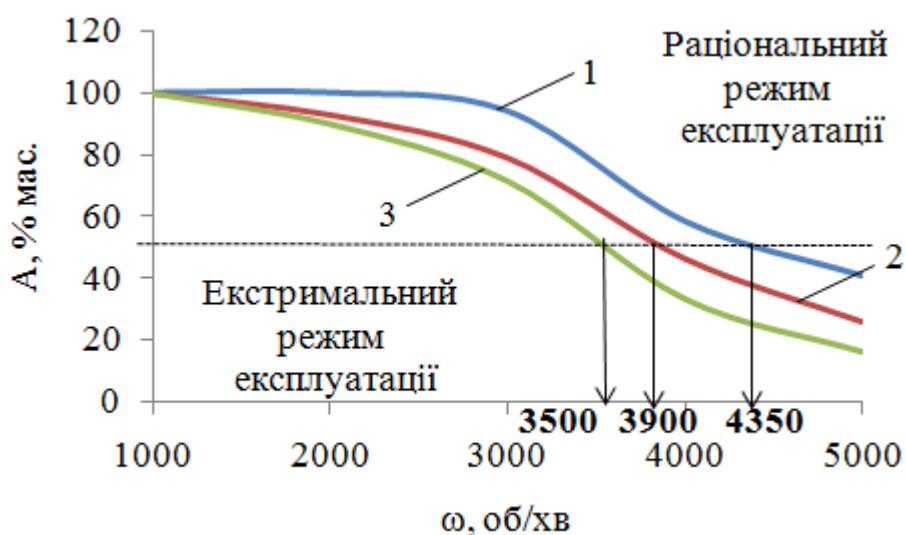


Рис. 4.49. Залежність величини A ПМ для ДС групи №2 від ω (ПНТ): 1 – 20°C; 2 – 50°C; 3 – 100°C

Для ПМ на базі ДС групи №2 (див. рис. 4.49) при температурі 20 °C зменшення кількості ПМ до граничного значення спостерігається при $\omega_{кр}$, рівній 4350 об/хв., при 50 °C – це вже 3900 об/хв., а при 100°C швидкість обертання становить 3500 об/хв.

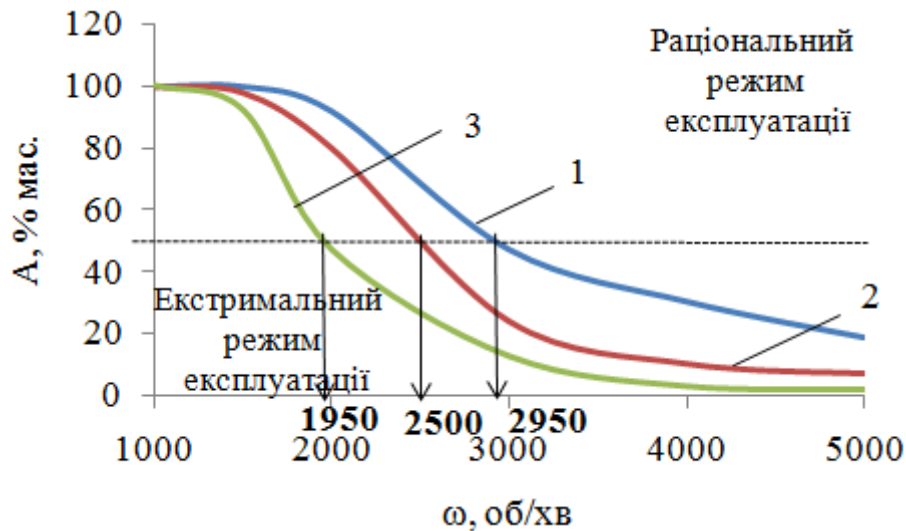


Рис. 4.50. Залежність величини А ПМ для ДС групи №3 від ω (ПНТ): 1 – 20°C; 2 – 50°C; 3 – 100°C

Для ПМ на базі ДС групи №3 (див. рис. 4.50) по мірі збільшення температури проби спостерігається стрімке зменшення адгезійних властивостей, які характеризуються залишковою кількістю ПМ на пластинках. При температурі 20 °C зменшення кількості ПМ до граничного значення, спостерігається при $\omega_{кр}$, рівній 2950 об/хв., при 50 °C – це вже 2500 об/хв., а при 100 °C ω становить лише 1950 об/хв.

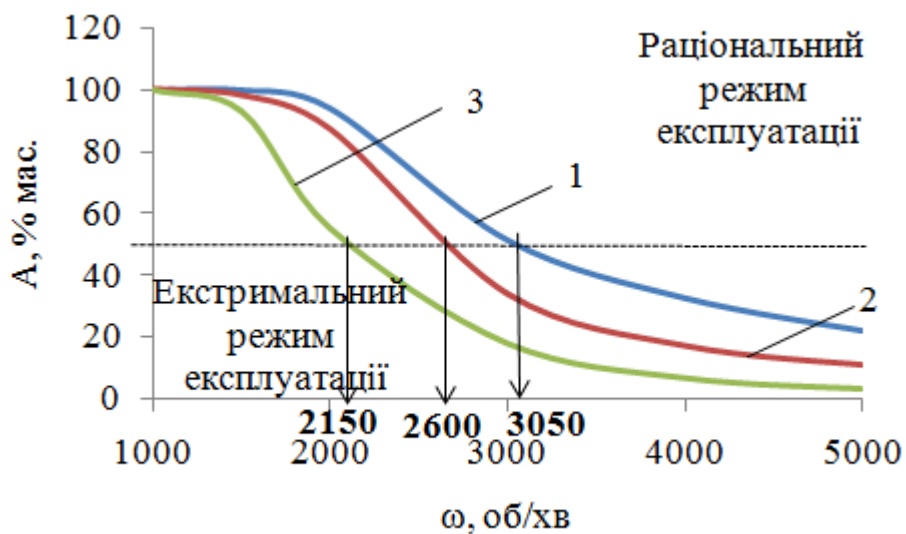


Рис. 4.51. Залежність величини А ПМ для ДС групи №4 від ω (ПНТ): 1 – 20°C; 2 – 50°C; 3 – 100°C

Величина $\omega_{кр}$ ПМ на базі ДС групи №4 при розглянутих температурах має досить близькі значення до ПМ на базі ДС групи №3 і відрізняється від них у середньому на 100 об/хв. при температурах 20 та 50 °С, а при температурі 100 °С ця різниця становить 200 об/хв.

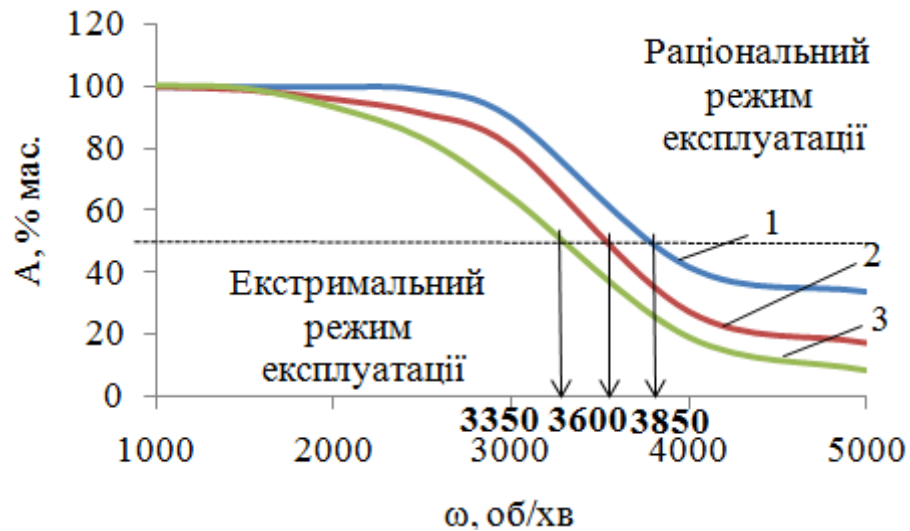


Рис. 4.52. Залежність величини А ПМ для ДС групи №1 від ω (ПВТ): 1 – 20°C; 2 – 50°C; 3 – 100°C

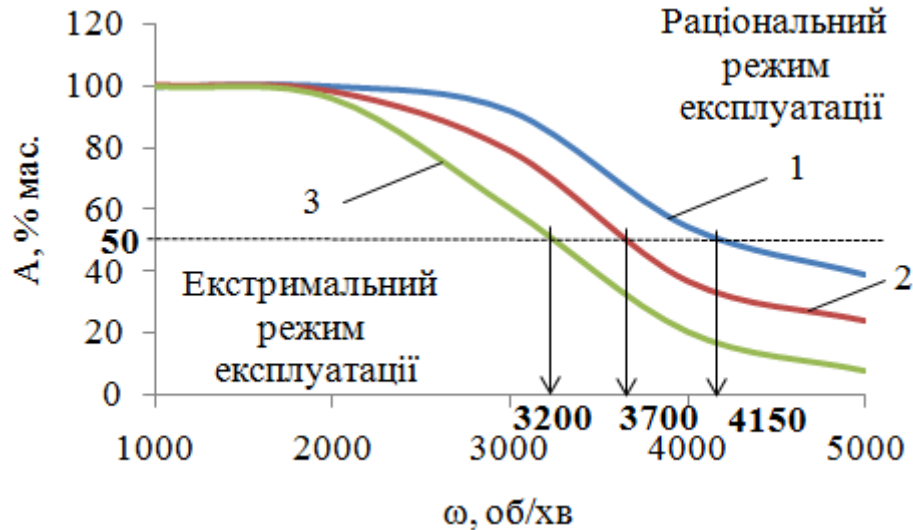


Рис. 4.53. Залежність величини А ПМ для ДС групи №2 від ω (ПВТ): 1 – 20°C; 2 – 50°C; 3 – 100°C

Для ПМ загущених ПВТ та ПП спостерігаються аналогічні залежності. Так, для ПМ на базі ДС групи №1, при збільшенні температури дослідження від 20 до 100 °С спостерігається зменшення величини $\omega_{кр}$ на 500 об/хв. (для

ПВТ) та 600 об/хв. (для ПП). Значно більше зменшення величини ω спостерігається у ПМ на базі ДС групи №2: на 950 об/хв. (для ПВТ) та 1000 об/хв. (для ПП). Серед усіх досліджуваних ПМ найбільше зниження величини $\omega_{кр}$ спостерігається у ПМ на базі ДС груп №3 та №4. Так, для ПМ з ПВТ та ПП, це зниження становить 1050 об/хв.

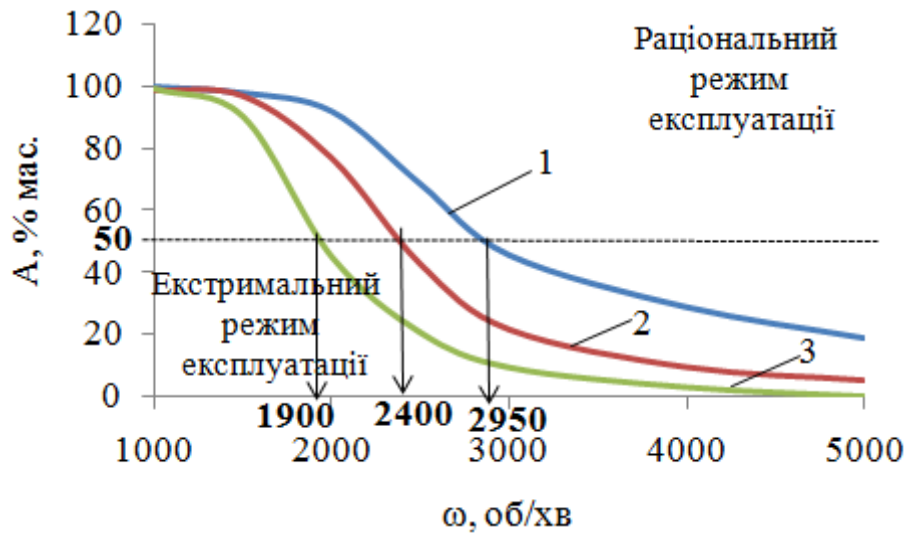


Рис. 4.54. Залежність величини А ПМ для ДС групи №3 від ω (ПВТ): 1 – 20°C; 2 – 50°C; 3 – 100°C

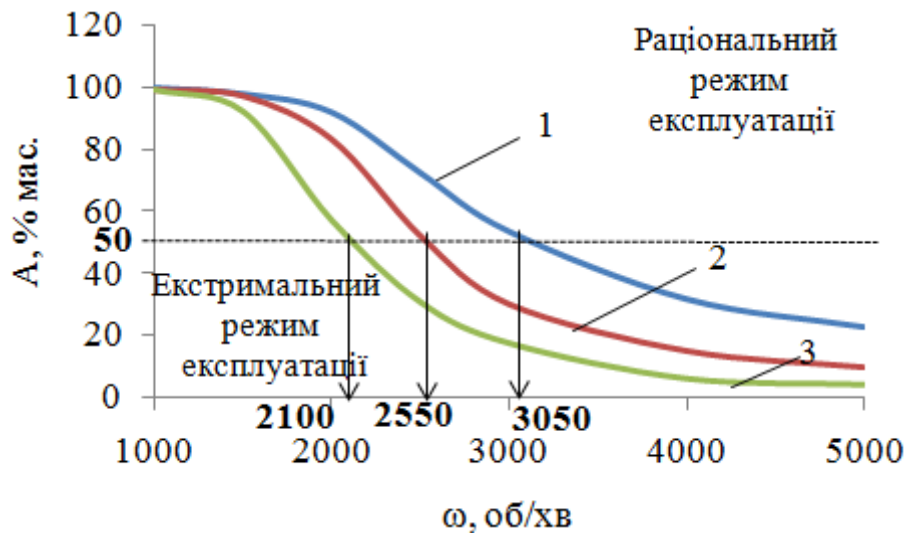


Рис. 4.55. Залежність величини А ПМ для ДС групи №4 від ω (ПВТ): 1 – 20°C; 2 – 50°C; 3 – 100°C

Розглядаючи різні типи ДФ, слід відзначити, що найменше зниження величини ω спостерігається у ПМ, з ПНТ, найбільше – у ПМ, з ПП. ПМ, з ПВТ, займають проміжне значення, але все ж, знаходяться досить близько до ПМ з ПП.

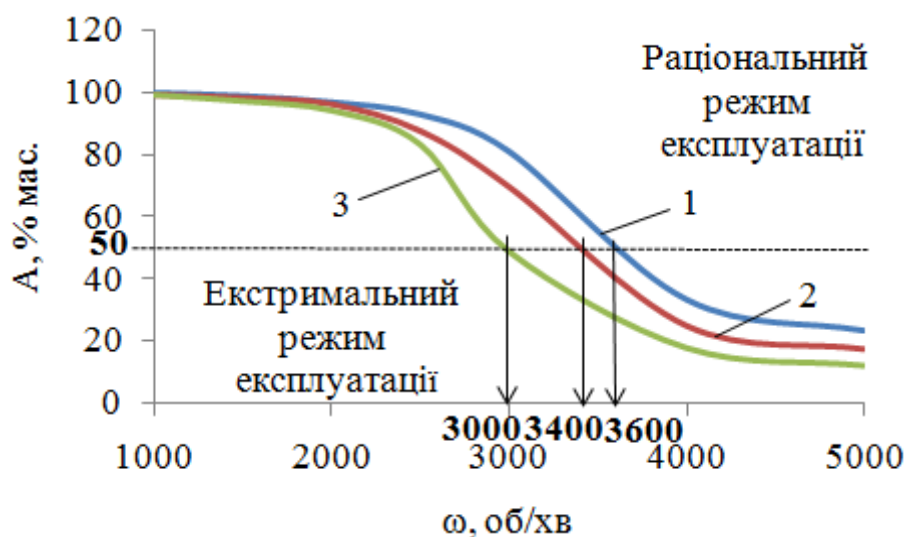


Рис. 4.56. Залежність величини А ПМ для ДС групи №1 від ω (ПП): 1 – 20°C; 2 – 50°C; 3 – 100°C

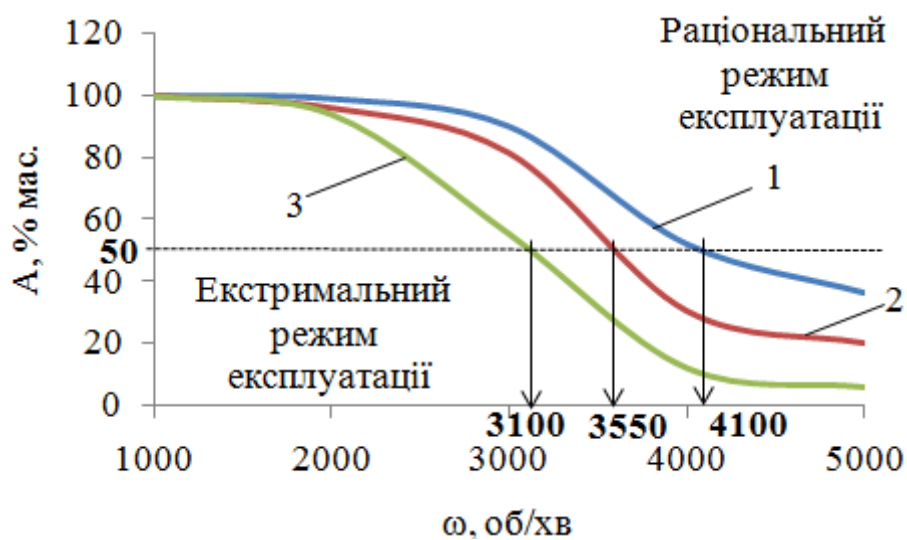


Рис. 4.57. Залежність величини А ПМ для ДС групи №2 від ω (ПП): 1 – 20°C; 2 – 50°C; 3 – 100°C

Застосувавши до отриманих результатів для кожного режиму експлуатації методи статистичної обробки даних, зокрема регресійний аналіз, отримуємо рівняннями регресії (див. ДОДАТОК Г), які дозволяють для кожного режиму експлуатації при відомих значеннях товщини шару та температури нанесення ПМ на металеву поверхню визначати його адгезійні властивості.

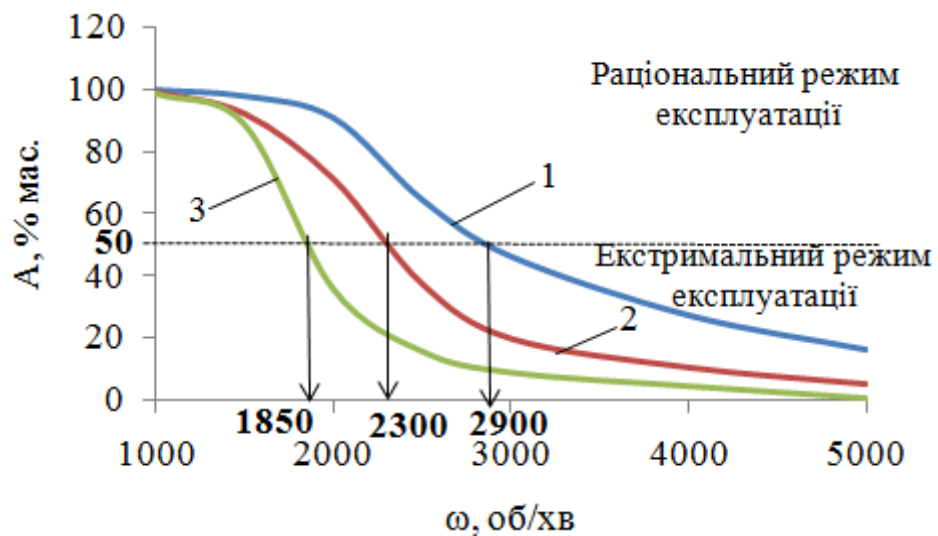


Рис. 4.58. Залежність величини А ПМ для ДС групи №3 від ω (ПП): 1 – 20°C; 2 – 50°C; 3 – 100°C

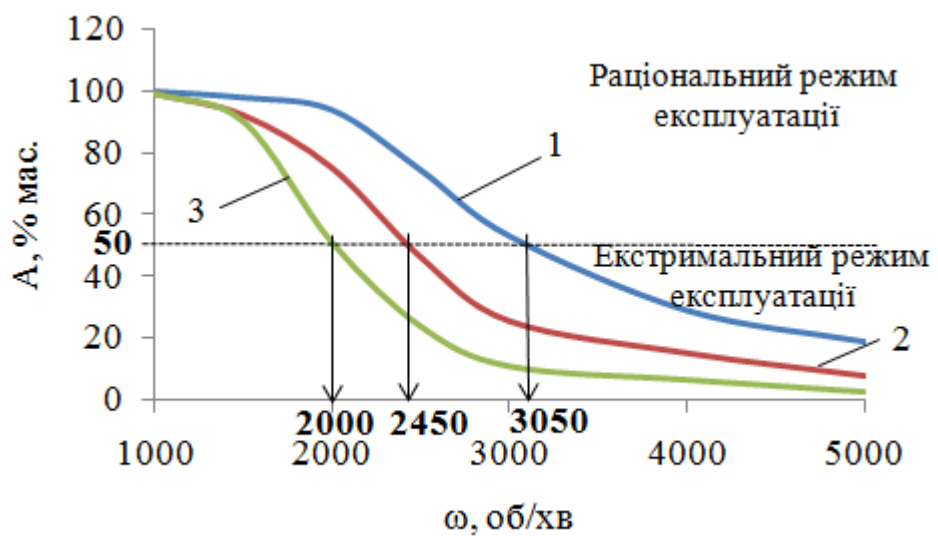


Рис. 4.59. Залежність величини А ПМ для ДС групи № 4 від ω (ПП): 1 – 20°C; 2 – 50°C; 3 – 100°C

Відмітимо, що в ході проведених досліджень, була доведена викладена нами вище, гіпотетична думка про те, що адгезійні властивості ПМ є функцією таких факторів, як: товщина шару ПМ, його температура. Так, зі збільшенням товщини шару ПМ та його температури, незалежно від типу полімерної ДФ і групи ДС, спостерігається погіршення адгезійних властивостей ПМ. Це, насамперед, пов'язано з в'язкістю ДС, яка є функцією температури і залежить від її хімічного складу (наприклад, від високомолекулярних вуглеводнів парафінового ряду, смолисто-асфальтенових речовин та присадок). Тому ПМ, отримані на базі високов'язкого ДС групи №2, серед розглянутих нами проб ПМ, характеризуються найвищими значеннями адгезійних властивостей. І, навпаки, ПМ, отримані на базі мало в'язкого ДС групи №3, характеризуються найнижчими значеннями адгезійних властивостей.

4.1.7. Реологічні властивості ПМ з вторинної сировини.

Реологічні властивості ПМ відносяться до найважливіших експлуатаційних властивостей, які разом з адгезійними істотно впливають на забезпечення надійної експлуатації вузла агрегату де застосовується ПМ.

Для визначення реологічних властивостей ПМ, отриманих з вторинної сировини, нами у лабораторному дослідженні використовувався апарат Reotest V2.1, який дозволяє визначити дотичне напруження (τ_r , Па) та ЕДВ η_m (Па·с) при 12 різних швидкостях деформації (D_r , s^{-1}).

При визначенні реологічних властивостей у пробі ПМ, що знаходиться у міжциліндровому просторі апарату Reotest V2.1 при обертанні внутрішнього циліндру, утворюється τ_r і спостерігається пружна деформація. Далі збільшення деформації при постійній швидкості D_r , зумовлює розрив зв'язку між структурними елементами каркасу ПМ. При цьому, завдяки тиксотропним властивостям ПМ, спостерігається відновлення зв'язків при зближенні частинок ДФ на відстань діє сил міжмолекулярної взаємодії.

Руйнування каркасу ПМ спостерігається, доки швидкість руйнування буде вища за швидкість відновлення. При деякій величині деформації, величина напруження зсуву τ_r досягає свого максимуму, який характеризує міцність структурного каркаса ПМ. Перевищення цього значення призведе до остаточного руйнування каркасу ПМ, і воно почне поводитися як рідина, що характеризується зменшенням величини τ_r . Це зменшення припиняється при досягненні рівноваги між процесами руйнування і відновлення зв'язків [39]. Зростання швидкості деформації призводить до стрімкого зменшення величини ЕДВ ПМ. Таке зменшення, у остаточному підсумку, наближує значення величини ЕДВ ПМ до значень в'язкості ДС, а затрати енергії, які виникають при експлуатації ПМ у парі тертя, пов'язані з переміщенням змащених деталей, будуть характеризуватися меншими значеннями, у порівнянні із застосуванням рідких змащувальних олив. Як відмічалось раніше (див. РОЗДІЛ 1) значний вплив на величину ЕДВ ПМ η_m (Па $\times$ с) чинить в'язкість ДС η_0 (Па $\times$ с). З метою виявлення цього впливу, нами були проведені дослідження які включали у себе визначення η_0 для усіх груп ДС та η_m для отриманих на їх базі ПМ, які містили 5% полімерної ДФ. Дослідження проводилися у відповідності до вимог [21] при $t=0^\circ\text{C}$ та $D_r=10\text{c}^{-1}$, а отримані при цьому результати представлені на рис. 4.60.

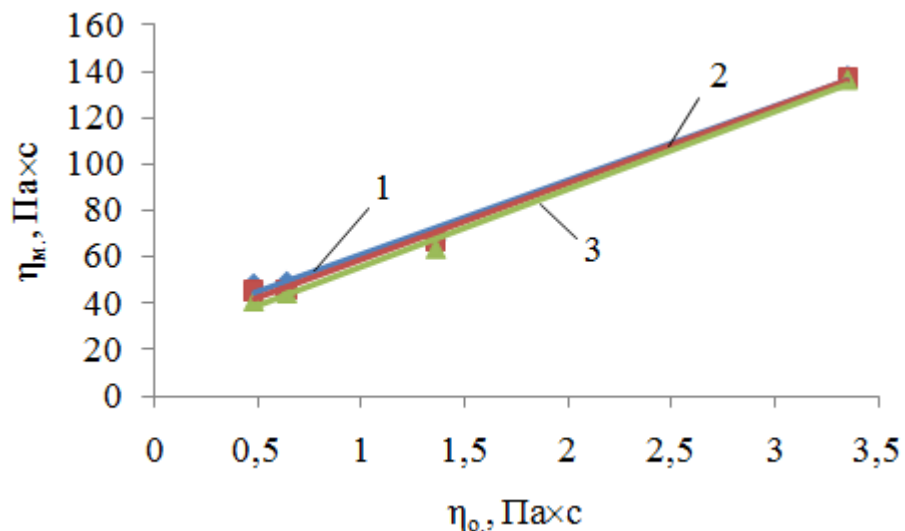


Рис. 4.60. Залежність величини η_m від величини η_0 при 0°C і швидкості деформації 10c^{-1} : 1 – ПНТ; 2 – ПВТ; 3 – ПП

Як показали проведені дослідження (див. рис. 4.60.), тип полімерної ДФ, у порівнянні з в'язкістю ДС η_0 , чинить досить не значний вплив на величину η_m . Це можна пояснити тим, що досліджувані полімери мають однакову природу, тобто відносяться до одного класу синтетичних полімерів, отриманих шляхом полімеризації олефінів – поліолефінів.

Зважаючи на досить незначну різницю між отриманими результатами досліджень для прогнозування залежності величини η_m ПМ від величину η_0 ДС, з якої воно виготовляється, можна користуватися наступним рівнянням регресії

$$\eta_m = 32,767 \times \eta_0 + 25,866; R^2=0,9912 \quad (4.4)$$

Це рівняння справедливе у діапазоні значень η_0 ДС, від 0,45 до 3,5 Па·с, і охоплює усі групи ДС, від мало в'язких ДС до високов'язких.

Результати реологічних досліджень ПМ, отриманих з вторинної сировини, які містили у своєму складі, у відповідності до проведених раніше досліджень, оптимальні концентрації полімерної ДФ, представлені на рис. 4.61 - 4.69.

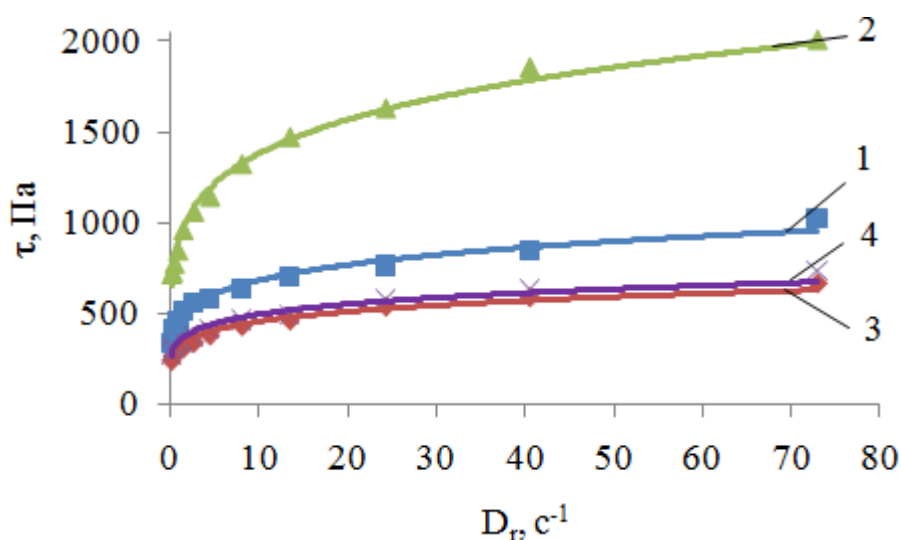


Рис. 4.61. Залежність τ_r від величини D_γ для ПНТ: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

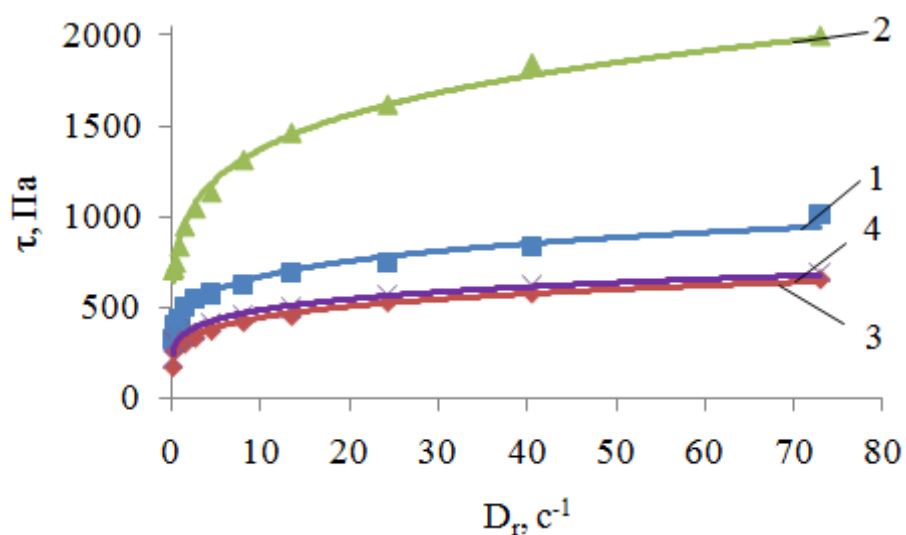


Рис. 4.62. Залежність τ_r від величини D_r для ПВТ: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

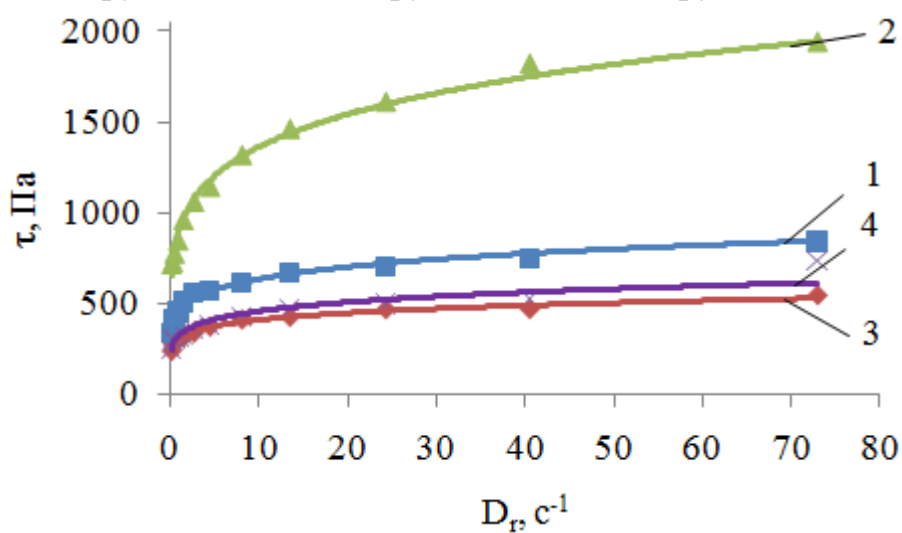


Рис. 4.63. Залежність τ_r від величини D_r для ПП: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

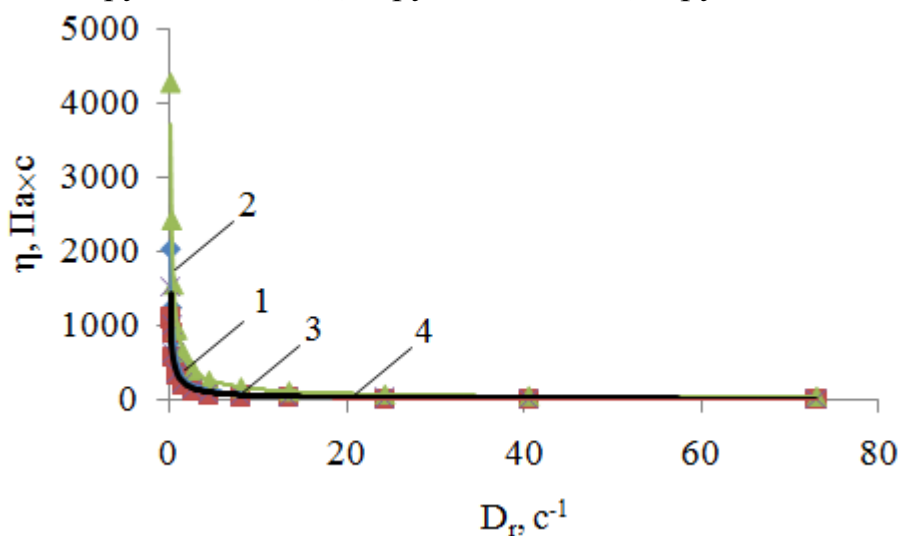


Рис. 4.64. Залежність τ_r від величини D_r для ПНТ: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

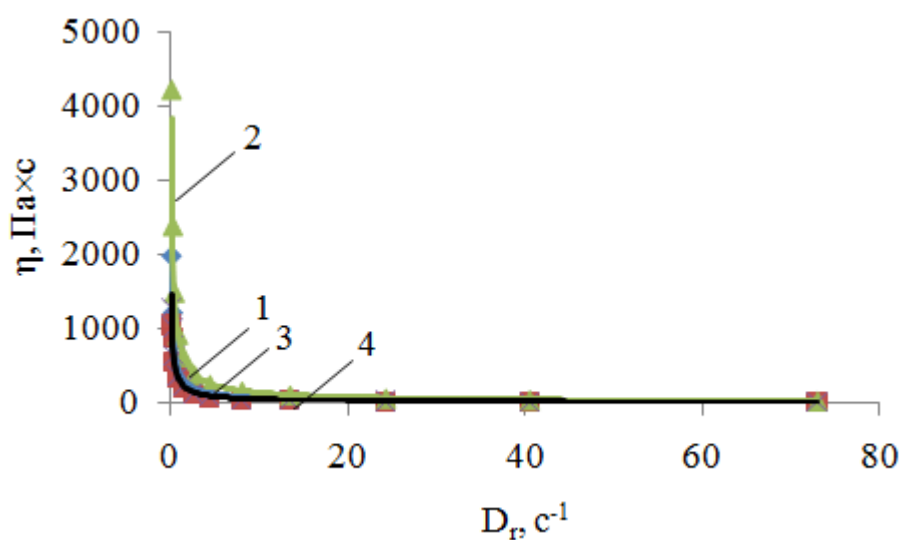


Рис. 4.65. Залежність τ_r від величини D_r для ПВТ: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

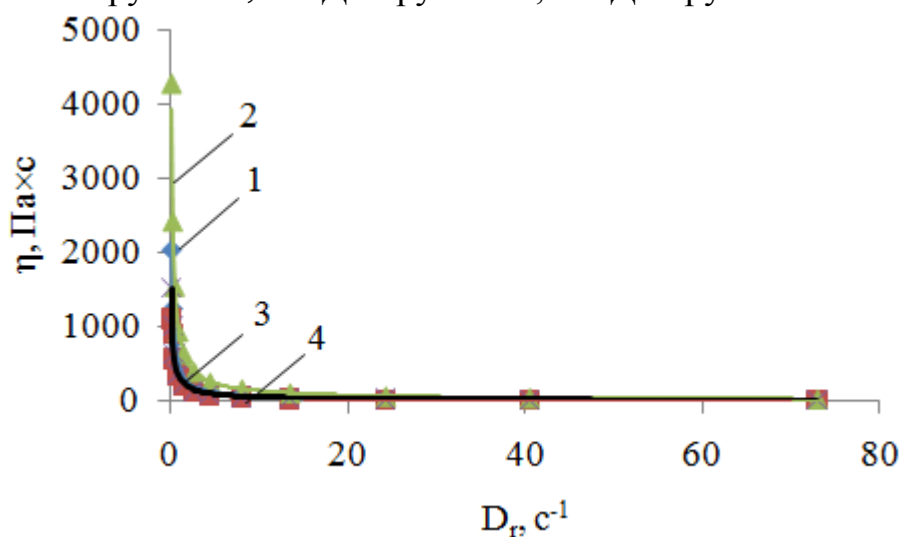


Рис. 4.66. Залежність τ_r від величини D_r для ПП: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

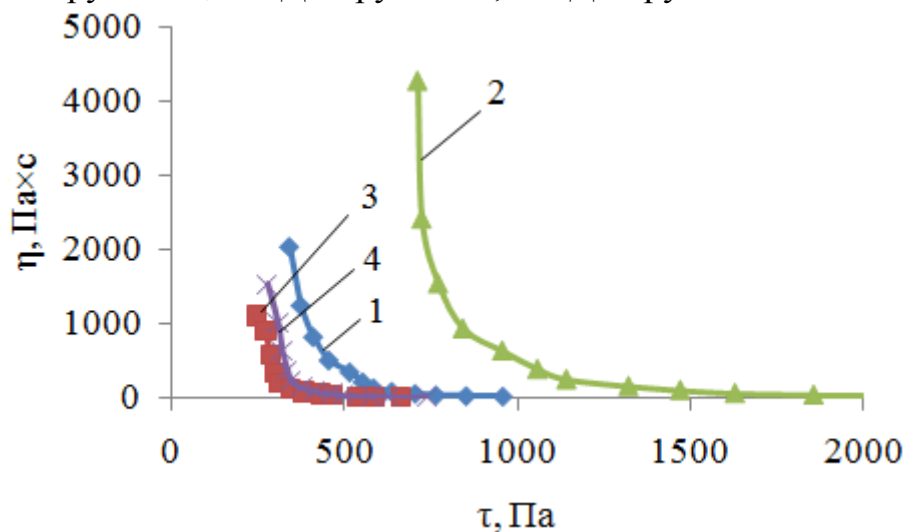


Рис. 4.67. Залежність η_m від величини τ_r для ПНТ: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

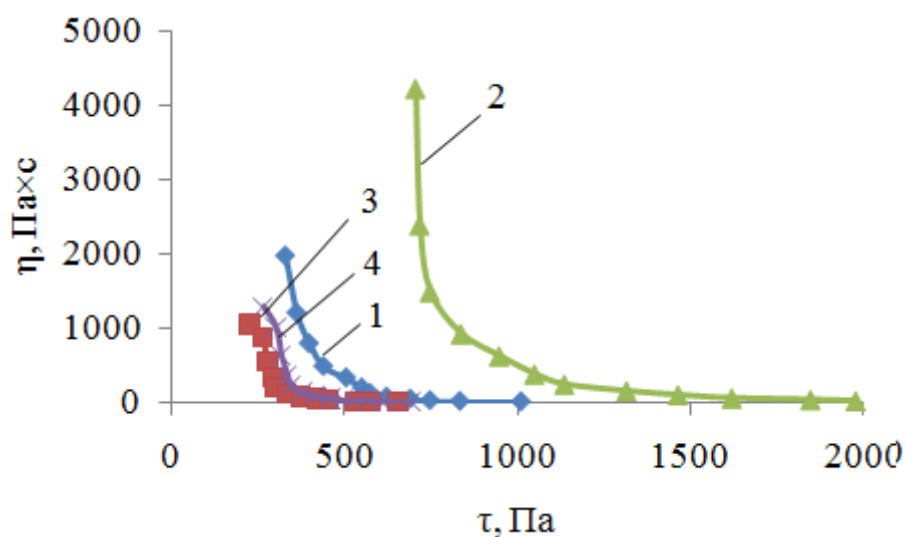


Рис. 4.68. Залежність η_m від величини τ_r для ПВТ: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

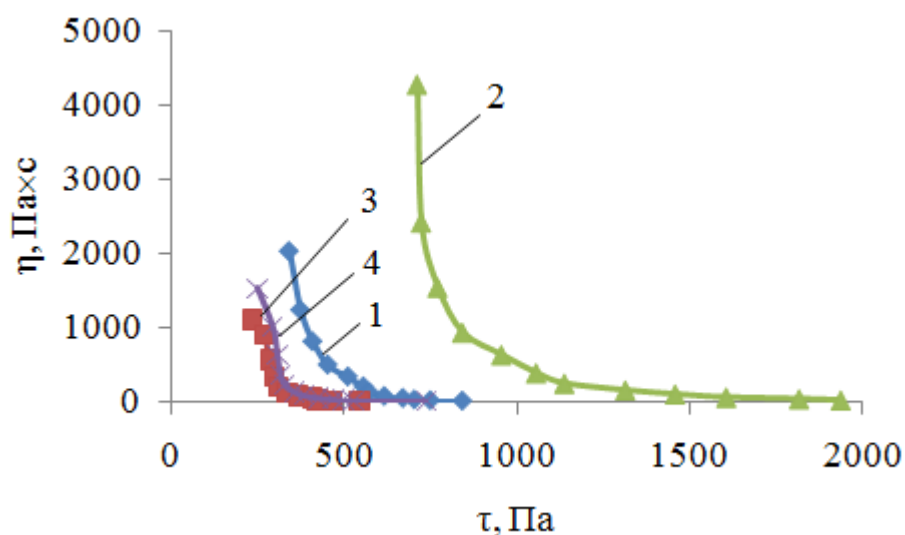


Рис. 4.69. Залежність η_m від величини τ_r для ПП: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

З урахуванням вимог нормативної документації на ПМ, їх реологічні властивості прийнято визначати при температурі $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ і швидкості деформації 10 s^{-1} . Отже, розрахуємо величину τ_r при $D_r=10\text{ s}^{-1}$ використовуючи рівняння регресії, які описують залежність між величиною τ_r та D_r (див. табл. 4.10). Отримані результати, та розраховані значення η_m зводимо у табл. 4.11.

Таблиця 4.10.

Рівняння регресії для залежності величини τ_r від D_r

Група ДС	Рівняння регресії для залежності величини τ_r від D_r при $p=0,95$ для полімерного загущувача			R^2
	ПНТ	ПВТ	ПП	
№1	$\tau_r = 461,28 \times D_r^{0,1648}$	$\tau_r = 449,54 \times D_r^{0,173}$	$\tau_r = 456,39 \times D_r^{0,1433}$	0,97
№2	$\tau_r = 903,02 \times D_r^{0,184}$	$\tau_r = 893,32 \times D_r^{0,1859}$	$\tau_r = 900,93 \times D_r^{0,1792}$	0,98
№3	$\tau_r = 330,42 \times D_r^{0,1676}$	$\tau_r = 313,47 \times D_r^{0,1622}$	$\tau_r = 304,3 \times D_r^{0,1287}$	0,96
№4	$\tau_r = 346,55 \times D_r^{0,1547}$	$\tau_r = 324,5 \times D_r^{0,1487}$	$\tau_r = 289,36 \times D_r^{0,1861}$	0,98

Таблиця 4.11.

Результати визначення величини τ_r та η_m при 0°C та $D_r = 10\text{ c}^{-1}$

Група ДС	Числове значення величин для полімерної ДФ					
	ПНТ		ПВТ		ПП	
	τ_r (Па)	η_m (Па×с)	τ_r (Па)	η_m (Па×с)	τ_r (Па)	η_m (Па×с)
№1	674	67,4	669	66,9	635	63,5
№2	1380	138,0	1370	137,0	1361	136,1
№3	486	48,6	455	45,5	409	40,9
№4	495	49,5	467	46,7	444	44,4

Проведені нами дослідження дозволили підтвердити той факт, що ЕДВ ПМ, отриманих з вторинної сировини, як і ПМ, отриманих з використанням мильної ДФ, суттєво залежить від в'язкості ДС. Про це свідчить досить високе значення величини η_m , ПМ, отриманих на базі ДС групи №2 і досить низьке значення величини η_m , ПМ, отриманих на базі ДС групи №3 (див. табл. 4.11).

4.1.8. Трибологічні характеристики ПМ з вторинної сировини.

При використанні отриманих ПМ з вторинної сировини у якості антифрикційних мастил (аналог Солідол «Ж-2» та Солідол «ЕР 2,3») виникає необхідність проведення дослідження їх трибологічних характеристик на ЧКМ при $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$. До цих характеристик відносяться: показник зносу при постійному навантаженні 196Н ($D_{3(196)}$, мм); навантаження зварювання (P_3 , Н); критичне навантаження (P_k , Н); індекс задіру (I_3 , Н). Результати проведених досліджень наведено у табл. 4.12.

Таблиця 4.12

Трибологічні характеристики на ЧКМ при $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$

Група ДС	Числове значення величин для полімерної ДФ			
	ПНТ			
	$D_{3(196)}$, мм	P_3 , Н	P_k , Н	I_3 , Н
№1	0,45	2600	915	450
№2	0,40	3550	1020	670
№3	0,60	2200	790	380
№4	0,55	2450	870	400
Група ДС	ПВТ			
	$D_{3(196)}$, мм	P_3 , Н	P_k , Н	I_3 , Н
№1	0,50	2600	910	450
№2	0,45	3500	1020	650
№3	0,65	2200	790	350
№4	0,55	2400	860	400
Група ДС	ПП			
	$D_{3(196)}$, мм	P_3 , Н	P_k , Н	I_3 , Н
№1	0,50	2550	910	450
№2	0,45	3450	1000	600
№3	0,65	2100	770	350
№4	0,60	2400	840	390

Проведені дослідження показали, що трибологічні характеристики ПМ з вторинної сировини, які визначені на ЧКМ при $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, у більшому

ступені залежать від властивостей ДС та наявності у ньому присадок, у меншому – від типу ДФ. Найліпші трибологічні характеристики спостерігаються у ПМ, які отримані на базі ДС груп №1-№2, що володіють більшою в'язкістю та містять у своєму складі протизносні, протизадирні і антифрікційні присадки у порівнянні з ПМ на базі ДС груп №3-№4.

За визначеними показниками отримані нами ПМ відповідають вимогам, що висуваються нормативною документацією до антифрікційних мастил Солідол «Ж-2» та Солідол «ЕР 2,3», і можуть виступати їх аналогами.

4.1.9. Стабільність ПМ з вторинної сировини.

Основною причиною втрати функціональних властивостей ПМ є порушення під дією механічних навантажень, забруднень або високих температур колоїдної структури ПМ. Тому, до числа основних показників якості ПМ, що характеризують здатність зберігати під впливом зовнішніх факторів свої первинні властивості, тобто стабільність при експлуатації або тривалому зберіганні, відносяться колоїдна стабільність і випаровуваність [42]. Колоїдна стабільність ПМ - це здатність ПМ перешкоджати виділенню ДС (явище синерезиса) із загального обсягу ПМ. Вона, з одного боку, залежить від в'язкості ДС, чим вона вища, тим вище колоїдна стабільність ПМ, з іншого - від концентрації і властивостей ДФ: його форми, ступеня дисперсності, рівномірності розподілу за обсягом ДС і міцності зв'язків між ДФ і ДС [43].

Між частинками полімерної ДФ в об'ємі ПМ знаходиться ДС, що перешкоджає дії міжмолекулярних сил тяжіння, які прагнуть його витіснити з об'єму ПМ. При накладенні зовнішнього механічного навантаження відбувається посилення міжмолекулярного тяжіння, що призводить до підвищеного виділення ДС з об'єму ПМ. Також, інтенсифікації відділення ДС від ПМ сприяє і підвищена температура, при якій відбувається зниження в'язкості ПМ.

Що стосується випаровуваності ПМ, то вона зумовлена втратою низькокиплячих фракцій ДС, що викликає порушення консистенції ПМ. При інтенсивній випаровуваності ПМ спостерігається збільшення концентрації ДФ і, як наслідок, втрата ПМ пластичності і утворення на його поверхні корки.

Зважаючи на це, на нашу думку, стабільність ПМ, зокрема ПМ, отриманих з вторинної сировини, з усього спектру існуючих показників якості найбільш повно будуть характеризувати показники колоїдної стабільності ($\overline{x_{\text{кс}}}$, %) та випаровуваності ($\overline{x_{\text{в}}}$, %). У загальному випадку, збільшення величини $\overline{x_{\text{кс}}}$ і $\overline{x_{\text{в}}}$ ПМ призводить до зниження його пластичності, погіршення антифрикційних і адгезійних властивостей.

Стандартний метод визначення колоїдної стабільності ПМ полягає в відфільтруванні ДС під впливом певного навантаження і протягом певного часу при температурі, що дорівнює 20 °С [21]. При зберіганні і використанні ПМ у вузлі, їх температура може досягати і більш високих значень, що призводить до більш інтенсивного відділення ДС, ніж в стандартних умовах.

Дослідження з визначення залежності колоїдної стабільності ($\overline{x_{\text{кс}}}$, %) від робочої температури ($t, ^\circ\text{C}$) ПМ, отриманих на базі ДС різних груп, наведено на рис. 4.70 – 4.72.

Аналізуючи отримані дані зауважимо, що в інтервалі досліджуваних температур 20-100 °С, краща колоїдна стабільність, в порівнянні з іншими, спостерігається у ПМ на базі найбільш в'язкого ДС групи №2 (при 100 °С – середнє значення кінематичної в'язкості, дорівнює 26,20 мм²/с).

ПМ на базі мало в'язкого ДС груп №3 та №4 (середнє значення кінематичної в'язкості при 100 °С становить 6,8 та 7,95 мм²/с), мають найгіршу колоїдну стабільність, серед усіх досліджуваних ПМ. У свою чергу, ПМ на базі ДС групи №1 з середнім значенням кінематичної в'язкості при 100 °С – 13,58 мм²/с, по своїй колоїдної стабільності, займає проміжне значення між іншими ПМ.

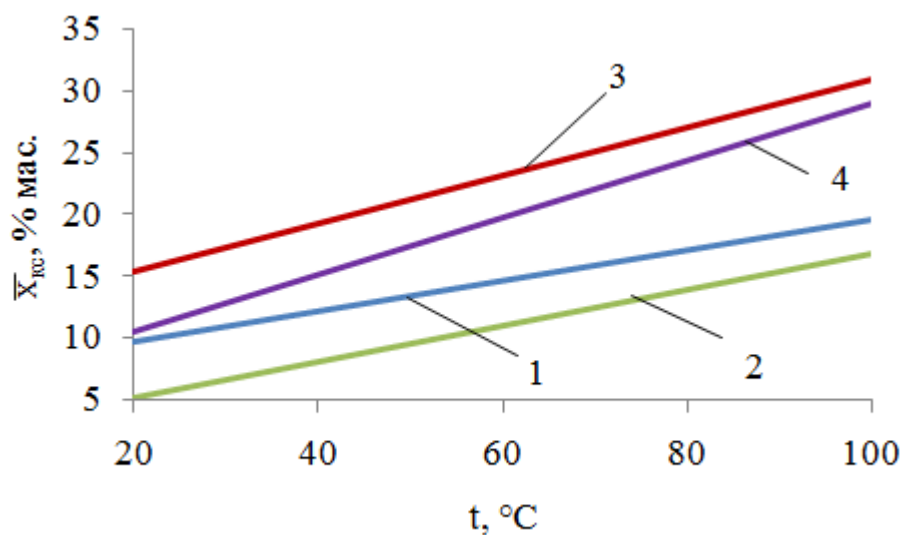


Рис. 4.70. Залежність величини $\overline{x_{kc}}$ від t для ПНТ: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

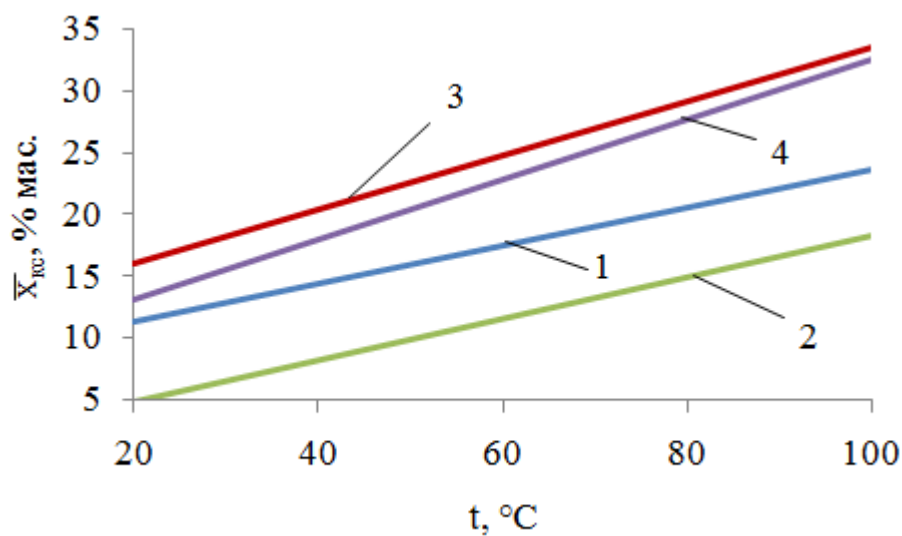


Рис. 4.71. Залежність величини $\overline{x_{kc}}$ від t для ПВТ: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

Також відзначимо, що тангенс кута нахилу ($\text{tg}\alpha$) отриманих прямих (див. рис. 4.70 – 4.72) суттєво залежить від такого показника якості ДС, як їх індекс в'язкості (ІВ), який характеризує зміну в'язкості ДС від температури [21, 44, 45].

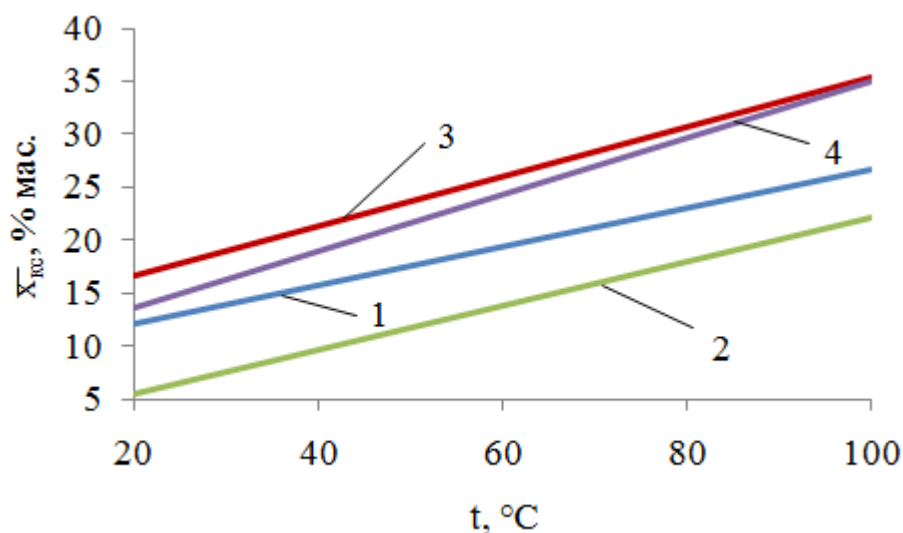


Рис. 4.72. Залежність величини $\overline{x}_{sc}$ від t для ПП: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

Чим вище величина ІВ, тим менш стрімко в'язкість ДС зменшується з ростом температури, і в кінцевому підсумку, тим менше його виділяється з об'єму ПМ. Отримані нами середні значення ІВ різних груп ДС, і tga , для отриманих на їх основі ПМ, наведені в табл. 4.13.

Таблиця 4.13

Середні значення ІВ, різних груп ДС,
і tga отриманих на їх базі ПМ

Група ДС	Числові значення tga для типу полімеру			$\overline{ІВ}$
	ПНТ	ПВТ	ПП	
№1	0,1223	0,1539	0,1823	127
№2	0,1470	0,1688	0,2088	111
№3	0,1942	0,2179	0,2327	98
№4	0,2297	0,243	0,266	94

Дані, що наведені у табл. 4.13 свідчать про те, що ПМ на базі ДС групи №1, характеризується найменшим значенням tga і найвищим значенням $\overline{ІВ}$

ДС в порівнянні з іншими ПМ. ПМ на базі ДС групи №4, мають найбільше значення $\text{tg}\alpha$ і найменшим значенням $\overline{\text{ІВ}}$ ДС.

Розглядаючи різні типи полімерної ДФ, слід зазначити, що найліпшою колоїдною стабільністю володіють ПМ з ПНТ, а найгіршою – з ПП. Це можна пояснити здатністю полімерної ДФ утримувати ДС у ПМ.

Рівняння множинної регресії залежності $\text{tg}\alpha$ ПМ від величин $\overline{\text{ІВ}}$ та v^{100} ДС, в залежності від типу полімерної ДФ, наведено у ДОДАТКУ Д.

Випаровуваність ПМ визначалася в тонкому шарі ($l = 1$ мм) при підвищених температурах, які можуть виникати при експлуатації ПМ в вузлі агрегату. Діапазон досліджень склав $60\text{--}120$ °С, причому верхня температура діапазону була обрана на $10\text{--}15$ °С нижче температури плавлення полімерної ДФ. Проводити дослідження в області більш високих температур не доцільно, оскільки у ПМ через плавлення ДФ зникає між фазова поверхня. При цьому, мастило не здатне в повній мірі виконувати свої функції. Залежність $\overline{x}_B$ пластичних масил для усіх груп ДС від t , наведено на рис. 4.73–4.75.

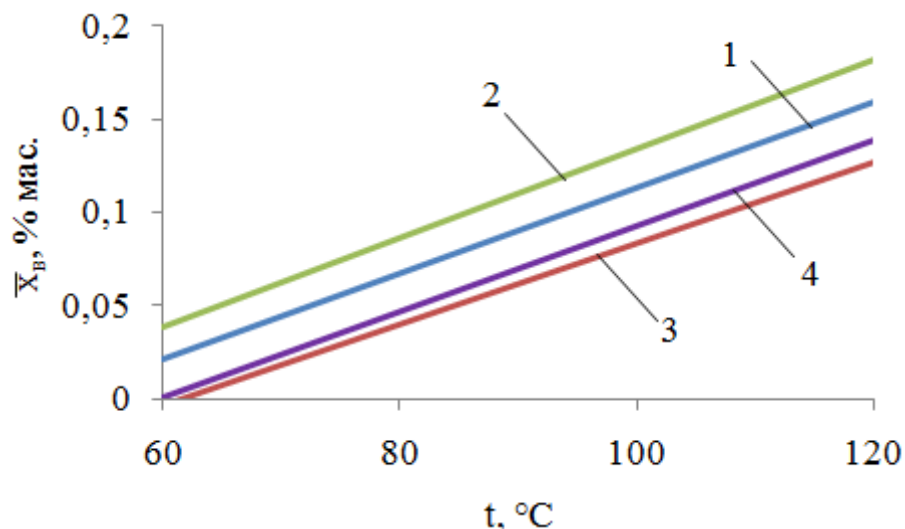


Рис. 4.73. Залежність величини $\overline{x}_B$ від t для ПНТ: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

З підвищенням температури з 60 до 120 °С, менша випаровуваність спостерігається у ПМ на базі ДС груп №3 та №4, найбільша – у ПМ на базі ДС груп №1 та №2. Такі значення випаровуваність можна пояснити з точки зору процесів, що відбуваються при їх експлуатації.

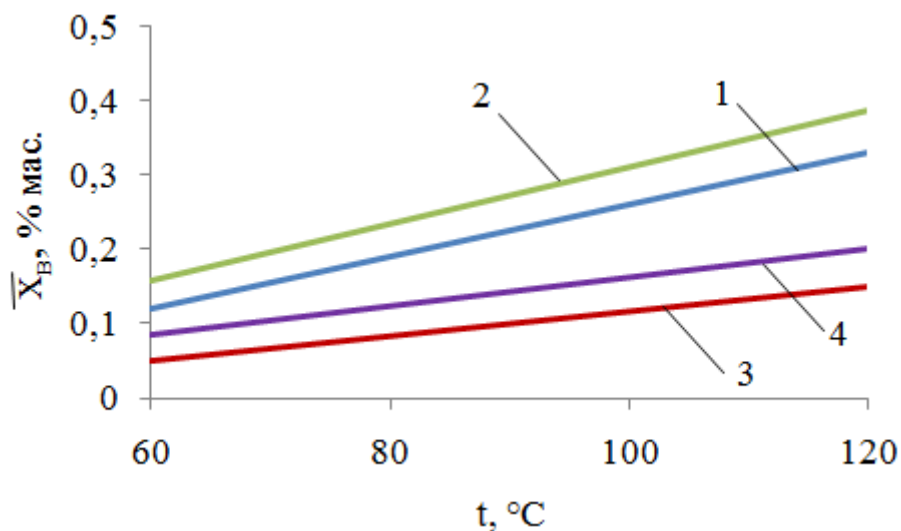


Рис. 4.74. Залежність величини $\overline{x}_v$ від t для ПМТ: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

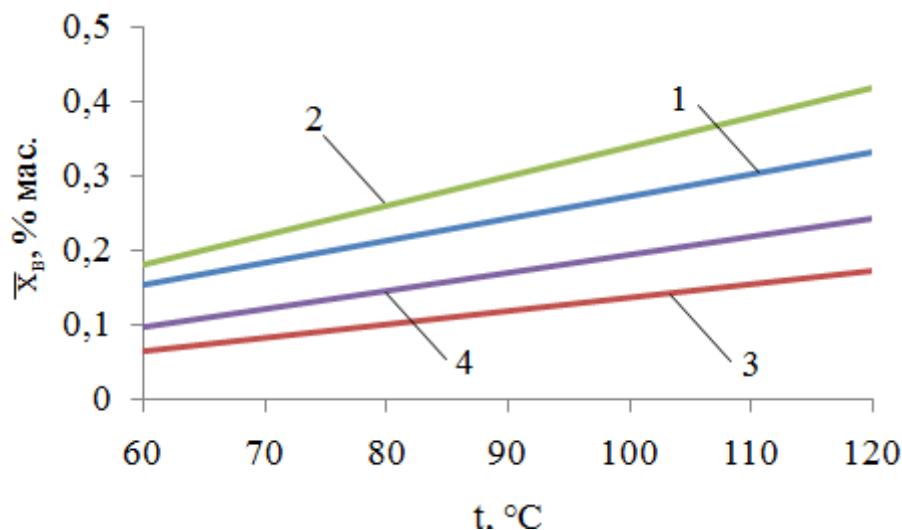


Рис. 4.75. Залежність величини $\overline{x}_v$ від t для ПП: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

В основному це пов'язано з накопиченням легкокиплячих фракцій, внаслідок процесів механічної деструкції вуглеводнів і присадок, в разі ДС

групи №2 [46] і термічної деструкції [47], що відбувається з ДС групи №1 при їх перегріванні в двигуні внутрішнього згоряння. Також ДС групи №2 та ДС групи №1 володіють гіршою термічною стійкістю ніж ДС групи №3 та ДС групи №4.

ДС груп №3 та №4, в своїй більшості, при експлуатації піддаються забрудненню механічними домішками і окисненню вуглеводнів, в результаті чого відбувається збільшення їх в'язкості [48], що сприяє підвищенню колоїдної стабільності ПМ і зменшенню їх випаровуваності при підвищених температурах.

Відповідно до отриманих нами даних, використовуючи методи математичної статистики, також були розраховані рівняння регресії, які дозволяють визначати $\overline{x_{\text{кс}}}$ та $\overline{x_{\text{в}}}$ ПМ, отриманих з вторинної сировини, знаючи величину робочої температури t (див. ДОДАТОК Д).

4.1.10. Сумісність ПМ з вторинної сировини одне з одним та з ПМ з мильною ДФ.

Однією з основних проблем, яка виникає при розробці нових видів мастильних матеріалів, є їх сумісність з аналогами, які вже успішно використовуються у промисловості. На практиці, при експлуатації ПМ в різних механізмах, в них неминуче відбувається як зниження початкового рівня якості внаслідок процесів старіння, так і, зменшення кількості власне ПМ. При цьому для забезпечення штатного режиму експлуатації необхідно вчасно поповнювати кількість ПМ замість втраченого, але не завжди є можливість це зробити, використовуючи ту ж саме марку ПМ, яке була спочатку заправлене до механізму. В цьому випадку, для забезпечення надійної експлуатації механізму, необхідно або повністю видалити з нього залишки старого ПМ з наступним промиванням механізму розчинником і заправкою свіжою, або підібрати сумісне ПМ, яким можна заправити механізм без видалення старого мастила ПМ.

Перший підхід, веде до необґрунтованої перевитрати мастильного матеріалу, другий є більш раціональним підходом до використання мастильних матеріалів, але практично завжди пов'язаний з ризиком передчасної втрати ПМ своїх експлуатаційних властивостей. Тому, роботи в області визначення сумісності мастильних матеріалів, зокрема ПМ, є дуже актуальними, і повинні здійснюватися паралельно з роботами щодо визначення рівня експлуатаційних властивостей і прогнозування їх зміни при експлуатації ПМ в механізмі.

У разі несумісності ПМ, в наслідок зміни своєї структури (затвердіння або розм'якшення суміші мастил) вони не здатні виконувати свої функції, основною з яких є змащування поверхонь тертя, що в кінцевому підсумку може призвести до передчасного виходу з ладу механізму, в якому застосовувалася суміш ПМ [49]. Таким чином, в суміші двох ПМ відбувається зміна співвідношення ДС, ДФ і присадок, яке існувало в кожному ПМ окремо, що, безсумнівно, призведе до зміни їх властивостей, а отже, при визначенні сумісності ПМ необхідно враховувати співвідношення та природу компонентів.

Розглядаючи ДС, відзначимо, що мінеральні, отримані шляхом переробки нафти, сумісні з поліефірними та поліолефіновими оливами, але не сумісні з більшістю силіконових і полігліколевих олив. Поліефірні оливи добре сумісні з полігліколевими і поліфенілефірними оливами. Силіконові оливи добре сумісні одна з одною, і погано, або зовсім не сумісні з іншими оливами, зокрема з мінеральними [50].

Більш серйозний вплив, у порівнянні з природою ДС, на сумісність ПМ спричиняють ДФ і присадки. Так, ПМ, з кальцієвим милом, добре сумісні з ПМ, що містять літієве мило, і не сумісні з ПМ, що містять алюмінієвий комплекс і бентоніт [51].

При змішуванні ПМ, з металевими милами, з ПМ, що містять в своєму складі бентоніт, між катіонами мил, присадками і іонами четвертинного амонію бентоніту почнуться реакції, що призведе до деструкції гелю системи

і розм'якшення ПМ. При змішуванні ПМ слід врахувати, що ПМ, з кальцієвим милом, добре функціонують в слабо кислому середовищі, а кальцієві комплексні – в лужному середовищі. При додаванні кальцієвого мила в комплексне ПМ, функції змащення не зміняться, при введенні комплексного кальцієвого ПМ в кальцієве ПМ зміниться рН суміші, що може призвести до значних структурних змін.

Відомо, що роль присадок в ПМ – поліпшення властивостей ДС [21]. Для кожного ДС в залежності від умов її експлуатації підбирають індивідуальний пакет присадок. Тому в разі, коли два ПМ мають однакові ДС, вони можуть бути не сумісними внаслідок різного пакету присадок, що знаходяться у їх складі. Це може виражатися в хімічних реакціях між присадками, що призводить до їх руйнування або нейтралізації, і, як наслідок, до негативної зміни властивостей суміші ПМ [52].

В роботі [53] були проведені дослідження щодо сумісності ПМ, які показали, що при змішуванні ПМ з різною ДФ може статися втрата міцності структури ПМ, зниження температури крапання і колоїдної стабільності. Так само були проведені дослідження з вивчення сумісності ПМ при роботі в реальних і модельних вузлах тертя машин і механізмів, де досліджувалася зміна їх структури і змащувальних властивостей [54].

Розглядаючи ПМ, отримані з вторинної сировини, припустимо, що у наслідок спорідненості ДФ (поліоліфінова полімерна ДФ) та ДС (ВЗО однакової природи) вони повинні буди повністю сумісними одне з одним. Дещо інша картина може спостерігатися при змішуванні ПМ, отриманих з вторинної сировини з ПМ, отриманими з використанням металевих мил. Тут може або виникати хімічна взаємодія між мильною ДФ і продуктами старіння вуглеводнів ДС (див. РОЗДІЛ 3), що буде призводити до зміни структури утвореної суміші і, як наслідок, погіршення її властивостей, наприклад адгезійних ($\omega_{кр}$, об/хв), у порівнянні з вихідними ПМ. При цьому, у суміші можуть утворюватися азеотропи, які сприяють підвищенню

температури краплепадіння ($t_{кр}$, °C) утвореної суміші, у порівнянні з вихідним ПМ, отриманим з використанням металевих мил.

Тоді, два будь-які ПМ вважаються повністю сумісними, якщо дотримуються умови:

$$\begin{aligned} t_{кр.сум} &\geq t_{кр.1} \text{ або } t_{кр.сум} \geq t_{кр.2} \\ \omega_{кр.сум} &\geq \omega_{кр.1} \text{ або } \omega_{кр.сум} \geq \omega_{кр.2} \end{aligned} \quad (4.5)$$

де $t_{кр.1}; t_{кр.2}; t_{кр.сум}$ – температури краплепадіння першого і другого ПМ, та їх суміші, відповідно, °C;

$\omega_{кр.1}; \omega_{кр.2}; \omega_{кр.сум}$ – показник адгезійних властивостей (критична швидкість обертання ротора центрифуги), об/хв.

Якщо, виконується будь яка одна з двох умов (див. вираз 4.5), то ПМ, можна вважати умовно сумісними.

Лабораторне дослідження щодо сумісності ПМ, отриманих з вторинної сировини відбувалося на пробах, в яких співвідношення ПМ відповідало: 10:90, 50:50, 90:10.

На першому етапі на сумісність досліджувалися два ПМ, отриманих на базі ДС груп №2 та №3 і одного типу ДФ (ПНТ, ПВТ, ПП), яка знаходилась у ПМ у оптимальних концентраціях у відповідності до ДС.

Температура краплепадіння визначалася стандартним методом ГОСТ 32394-2013, а адгезійні властивості визначалися за допомогою розробленого нами методу з використанням центрифуги (див. рис. 4.76 – 4.78).

Отримані результати показали, що величина $t_{кр}$ досліджуваних сумішей на базі ДС груп №2-3 та ПНТ, яка залежить, в основному, від властивостей і концентрації ДФ, дорівнює: для суміші 90:10 – 114 °C; для суміші 50:50 – 112 °C; для суміші 10:90 – 112 °C. Враховуючи, що отримані значення величини $t_{кр}$ не перевищують значення для індивідуального ПМ на базі ДС групи №2 ($t_{кр} = 115$ °C), але перевищують значення для індивідуального ПМ на базі ДС груп №3 ($t_{кр} = 110$ °C).

Однак по мірі зменшення концентрації в суміші ПМ на основі ДС групи № 2 від 90 до 10 % відбувається погіршення адгезійних властивостей (зменшення $\omega_{кр}$ на 650 об/хв). Порівнюючи з індивідуальними ПМ відмітимо, що значення для сумішей є меншими ніж значення для індивідуального ПМ на базі ДС групи №2 (4350 об/хв.), але більшими ніж значення індивідуального ПМ на базі ДС групи №3 (2950 об/хв.).

Отже, за визначеними показниками, значення яких відповідають умовам (4.5), розглянуті ПМ у концентраціях 10:90, 50:50 та 90:10 можна вважати повністю сумісними.

Величина $t_{кр}$ досліджуваних сумішей на базі ДС груп №№ 2-3 та ПВТ, дорівнює: 97 °С (суміш 90:10); 96 °С(суміш 50:50); 95 °С (суміш 10:90).

Значення величини $t_{кр}$ не перевищують значення для індивідуального ПМ на базі ДС групи №2 ($t_{кр} = 98$ °С), але є не меншими ніж значення для індивідуального ПМ на базі ДС груп №3($t_{кр} = 95$ °С).

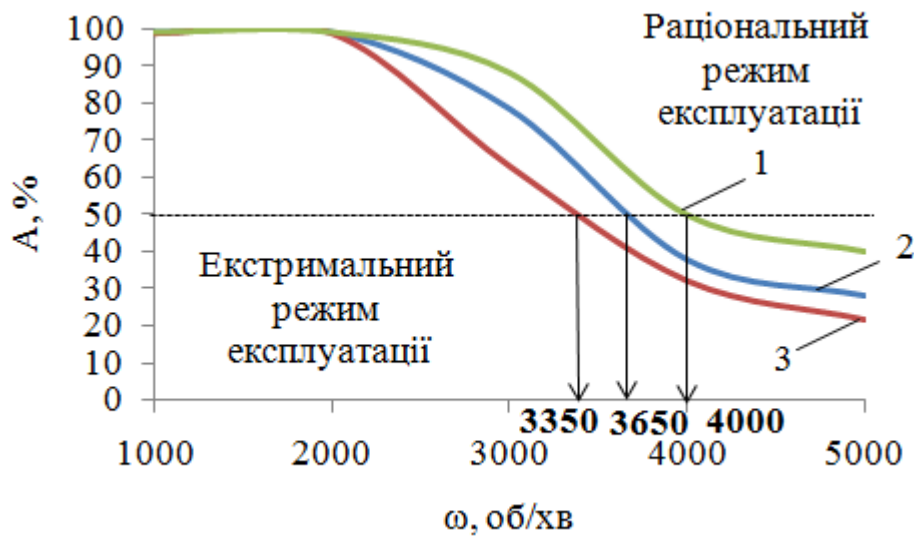


Рис. 4.76. Залежність величини А ПМ для ДС груп №2 та №3 від ω (ПНТ): 1–90:10; 2–50:50; 3–10:90

При зменшенні концентрації в суміші ПМ на основі ДС групи № 2 від 90 до 10 % відбувається погіршення адгезійних властивостей, що виражено у

зменшені $\omega_{кр}$ на 750 об/хв. (див. рис. 4.77). Порівнюючи з індивідуальними ПМ зазначимо, що значення для сумішей є меншими, ніж значення для індивідуального ПМ на базі ДС групи №2 (4150 об/хв.), але більшими ніж значення індивідуального ПМ на базі ДС групи №3 (2850 об/хв.).

Отже, за визначеними показниками, значення яких відповідають умовам (4.5), розглянуті ПМ у концентраціях 10:90, 50:50 та 90:10 можна вважати повністю сумісними.

У досліджуваних сумішей на базі ДС груп №№ 2-3 та ПП величина $t_{кр}$, дорівнює: для суміші 90:10 – 139 °С; для суміші 50:50 – 138 °С; для суміші 10:90 – 138 °С.

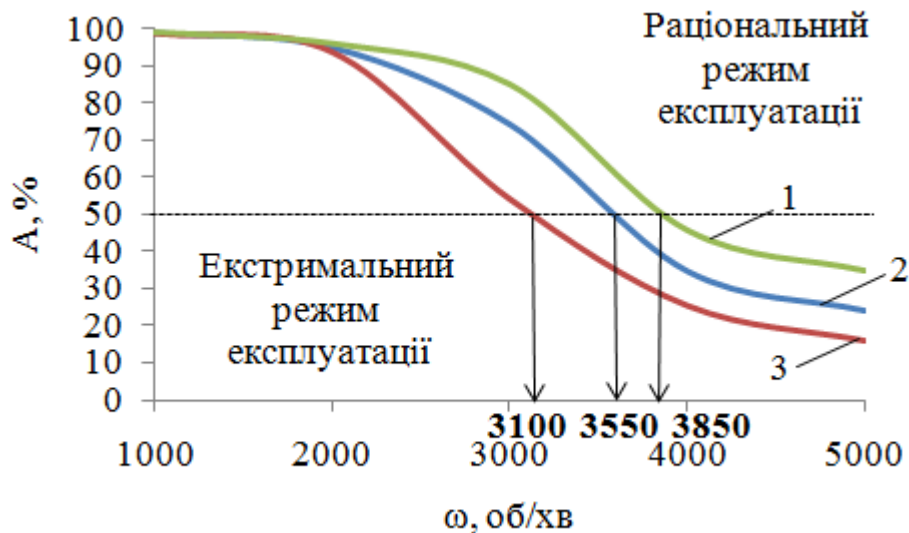


Рис. 4.77. Залежність величини А ПМ для ДС груп №2 та №3 від ω (ПВТ): 1–90:10; 2–50:50; 3–10:90

Отже, значення величини $t_{кр}$ не перевищують значення для індивідуального ПМ на базі ДС групи №2 ($t_{кр} = 140$ °С), але є не меншими ніж значення для індивідуального ПМ на базі ДС груп №3 ($t_{кр} = 137$ °С). Тоді за показником $t_{кр}$, досліджувані ПМ можна вважати сумісними.

Якщо, зменшити у суміші кількість мастила ПМ на базі ДС групи № 2 від 90 до 10 %, то буде спостерігатися погіршення адгезійних властивостей (зменшення величини $\omega_{кр}$ на 800 об/хв) (див. рис. 4.78).

Розглядаючи отримані нами результати зазначимо, що значення для сумішей є меншими, ніж значення для індивідуального ПМ на базі ДС групи №2 (4100 об/хв.), але більшими, ніж значення індивідуального ПМ на базі ДС групи №3 (2800 об/хв.). Отже, за визначеними показниками, значення яких відповідають умовам (4.5), розглянуті ПМ у концентраціях 10:90, 50:50 та 90:10 можна вважати повністю сумісними.

Далі на сумісність досліджувалися два ПМ, отримані на базі ДС групи №1 і різних типів полімерної ДФ (ПНТ, ПВТ, ПП). Результати досліджень адгезійних властивостей отриманих сумішей наведені на рис. 4.79 – 4.81.

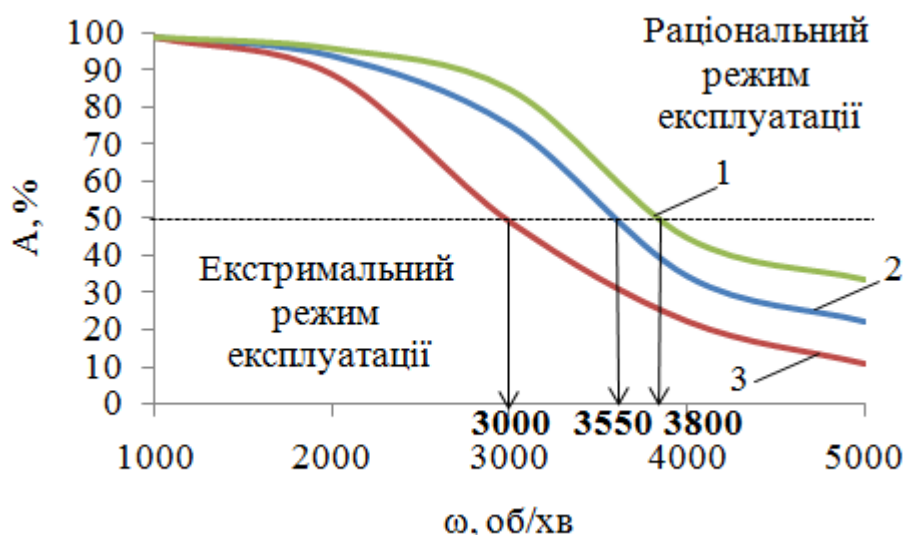


Рис. 4.78. Залежність величини A ПМ для ДС груп №2 та №3 від ω (ПП): 1–90:10; 2–50:50; 3–10:90

Як показано на рис. 4.79, додавання 10% ПМ з ПП ($\omega_{кр} = 3600$ об/хв., $t_{кр} = 140$ °С) до ПМ з ПНТ ($\omega_{кр} = 3950$ об/хв., $t_{кр} = 114$ °С), спостерігається погіршення адгезійних властивостей (зменшення $\omega_{кр}$ на 150 об/хв.) і збільшується на 7 °С величина $t_{кр}$ за рахунок утворення азеотропу. Додавання 10 % ПМ з ПНТ в ПМ з ПП не суттєво (на 50 об/хв.) збільшує величину $\omega_{кр}$, що покращує адгезійні властивості і не впливає на величину $t_{кр}$ отриманої суміші.

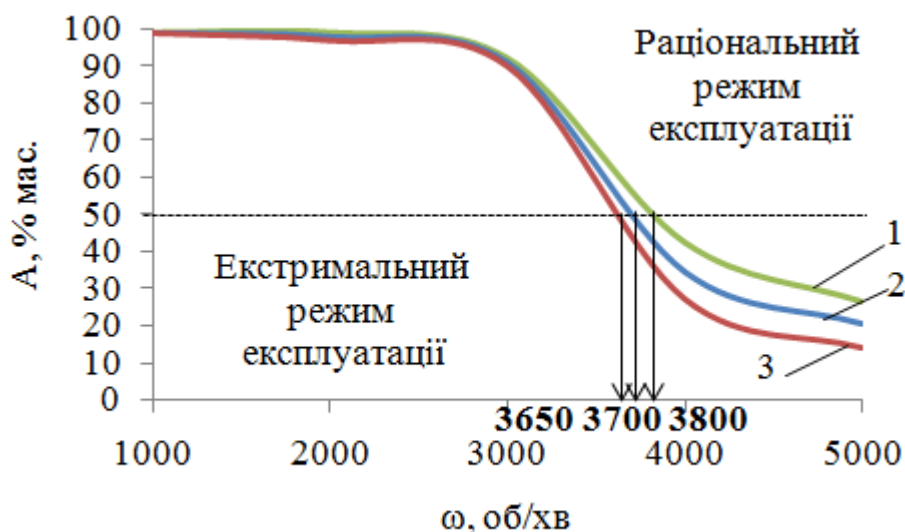


Рис. 4.79. Залежність величини A ПМ для ДС групи №1 від ω (ПМ з ПНТ + ПМ з ПП): 1–90:10; 2–50:50; 3–10:90

Суміш 50:50 володіє більш високим значенням $t_{кр}$ (136 °С), в порівнянні з ПМ, що містить ПНТ і кілька кращими адгезійними властивостями (збільшення ω на 50 об/хв.), в порівнянні з ПМ, що містить ПП. Зважаючи на це, для суміші 10:90, можна вважати ці ПМ сумісними одне з одним, у інших досліджуваних пропорціях ці ПМ є умовно сумісними, оскільки поліпшення одних властивостей призводить до погіршення інших.

При додаванні 10% ПМ з ПП ($\omega_{кр} = 3600$ об /хв., $t_{кр} = 140$ °С) до ПМ з ПВТ ($\omega_{кр} = 3850$ об/хв., $t_{кр} = 96$ °С) спостерігається погіршення адгезійних властивостей (зменшення $\omega_{кр}$ на 150 об /хв.) і збільшується на 19°С величина $t_{кр}$ (див. рис. 4.80), що також, можна пояснити утворенням азеотропу.

Додавання 10 % ПМ з ПВТ в ПМ з ПП, не суттєво (на 50 об/хв.) збільшує величину $\omega_{кр}$, що покращує адгезійні властивості і на 4°С зменшує величину $t_{кр}$ отриманої суміші.

Суміш 50:50 володіє більш високим значенням $t_{кр}$ (129 °С), в порівнянні з ПМ, що містить ПНТ і дещо кращими адгезійними властивостями (збільшення $\omega_{кр}$ на 50 об/хв.), в порівнянні з ПМ, що містить ПП. Зважаючи на це, можна вважати ці ПМ умовно сумісними друг з другом.

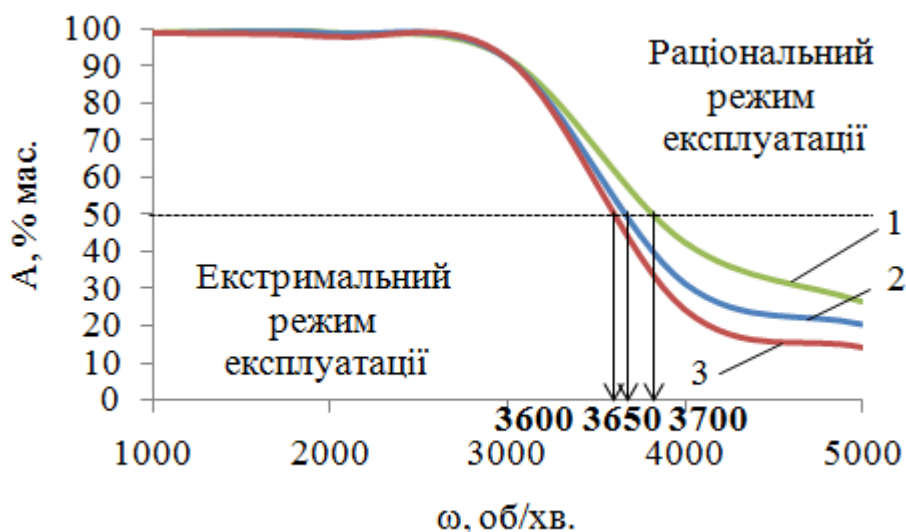


Рис. 4.80. Залежність величини А ПМ для ДС групи №1 від ω (ПМ з ПВТ + ПМ з ПП): 1–90:10; 2–50:50; 3–10:90

При додаванні 10% ПМ з ПВТ ($\omega_{кр} = 3850$ об/хв., $t_{кр} = 96$ °С) до ПМ з ПНТ ($\omega_{кр} = 3950$ об/хв., $t_{кр} = 114$ °С), погіршуються адгезійні властивості (зменшення $\omega_{кр}$ на 50 об /хв.) і зменшується на 2 °С величина $t_{кр}$ (див рис. 4.81).

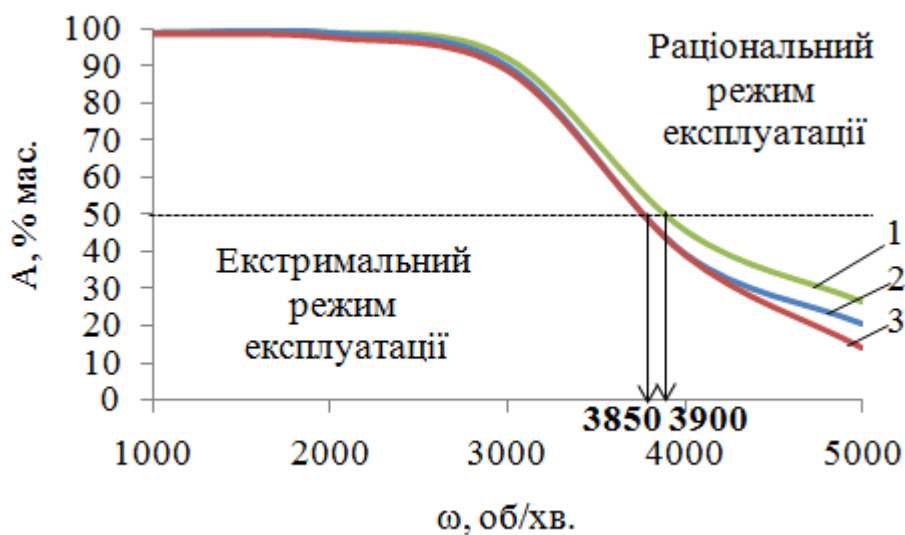


Рис. 4.81. Залежність величини А ПМ для ДС групи №1 від ω (ПМ з ПВТ + ПМ з ПНТ): 1–90:10; 2–50:50; 3–10:90

Додавання 10 % ПМ з ПНТ в ПМ з ПВТ, не змінює величину ω і на 4°C збільшує величину $t_{\text{кр}}$ отриманої суміші. Суміш 50:50 володіє більш високим значенням $t_{\text{кр}}$ (106°C), в порівнянні з ПМ, що містить ПВТ і гіршими адгезійними властивостями (зменшення $\omega_{\text{кр}}$ на 100 об/хв.), в порівнянні з ПМ, що містить ПНТ. Зважаючи на це, при співвідношеннях 90:10 та 50:50 досліджені ПМ можна вважати сумісними, а при співвідношенні 10:90 – не сумісними.

Слід також зазначити, що при додаванні ПМ з ПНТ та ПВТ у діапазоні розглянутих співвідношень у ПМ з ПП, останнє стає більш однорідним на зовнішній вигляд, що також може свідчити про їх повну або умовну сумісність (див. рис. 4.82).

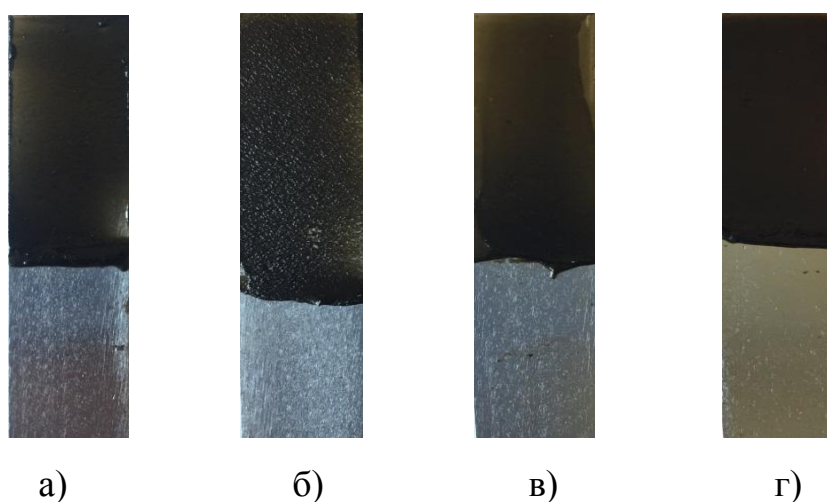


Рис. 4.82. Знімок поверхонь ПМ та їх сумішей, що нанесені на металеву пластину: а) ПМ з ПНТ(ПВТ); б) ПМ з ПП;
в) суміш 50:50; г) суміш 10:90

На заключному етапі досліджень перевірялася сумісність ПМ на базі ДС групи №1 з антифрикційним ПМ Солідол «Ж-2» (див. рис. 4.83 – 4.85), яке наразі належить до найбільш затребуваних мастильних матеріалів.

При додаванні у ПМ на базі ДС групи №1, з ПНТ, 10% Солідолу «Ж-2» ($\omega_{\text{кр}} = 3800$ об/хв., $t_{\text{кр}} = 98^\circ\text{C}$), спостерігається погіршення адгезійних властивостей (на 150 об/хв.) і незначне падіння температури краплепадіння (на 2°C).

Суміш 50:50 має гірші адгезійні властивості в порівнянні з вихідними ПМ та трохи більшу температуру крапання ($t_{кр} = 107\text{ }^{\circ}\text{C}$), в порівнянні з Солідолом «Ж-2». Зважаючи на це, для сумішей 90:10 та 50:50, досліджені ПМ, можна вважати умовно сумісними, а для суміші 10:90 – не сумісними одне з одним.

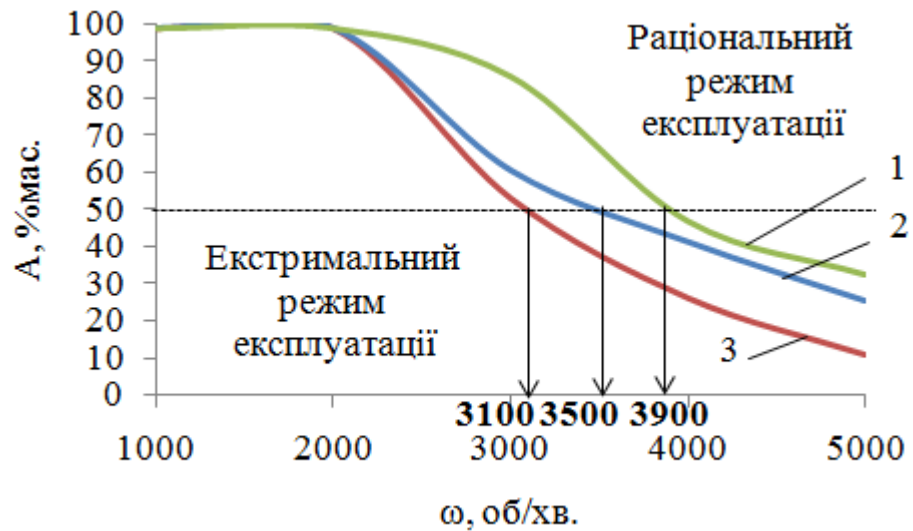


Рис. 4.83. Залежність величини А ПМ для ДС групи №1 від ω (ПМ з ПНТ + Солідол «Ж-2»): 1–90:10; 2–50:50; 3–10:90

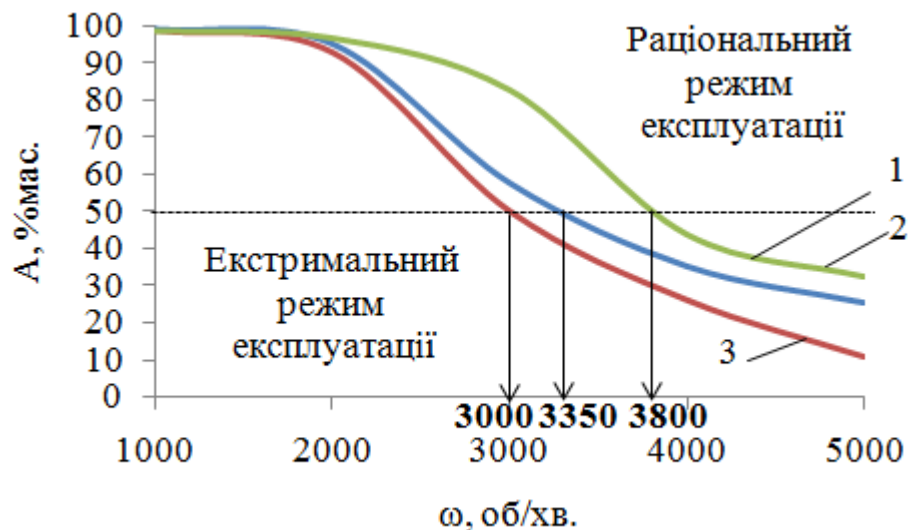


Рис. 4.84. Залежність величини А ПМ для ДС групи №1 від ω (ПМ з ПВТ + Солідол «Ж-2»): 1–90:10; 2–50:50; 3–10:90

Аналогічна картина спостерігається і в разі змішування з Солідолом «Ж-2» ПМ на базі ДС групи №1, що містять ПВТ та ПП. Так, суміш, що містить 10 % Солідолу «Ж-2» і 90% ПМ з ПВТ(ПП), володіє гіршими адгезійними властивостями ($\omega_{кр} = 3800(3500)$ об/хв.) і більш низьке значення температури краплепадіння ($t_{кр} = 113(135)^{\circ}\text{C}$), у порівнянні з вихідним ПМ з ПВТ та ПП.

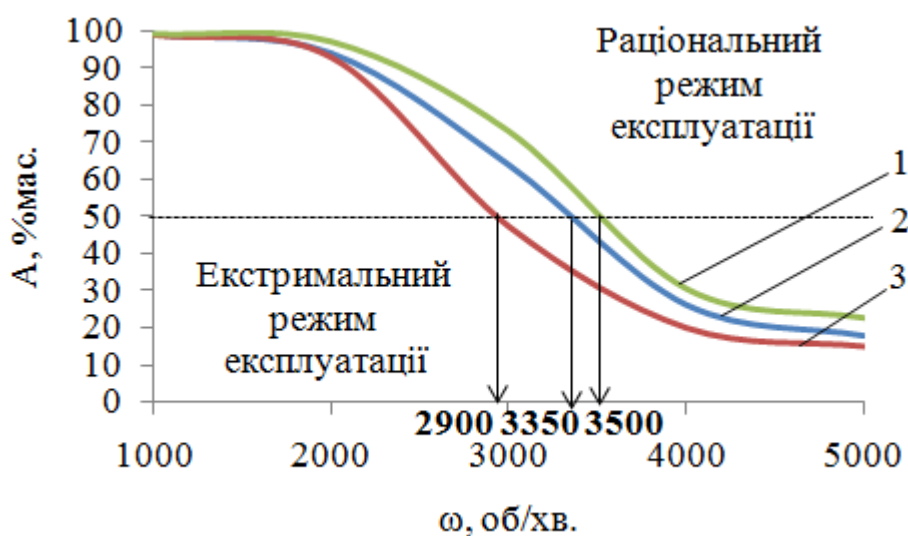


Рис. 4.85. Залежність величини A ПМ для групи №1 від ω (ПМ з ПП + Солідол «Ж-2»): 1–90:10; 2–50:50; 3–10:90

Додавання 10 % ПМ з ПВТ(ПП) у Солідол «Ж-2» практично не збільшує температуру краплепадіння (на 1-2 $^{\circ}\text{C}$), але помітно погіршує адгезійні властивості (на 800 (900) об/хв.) отриманої суміші, у порівнянні з Солідолом «Ж».

Суміш 50:50 має гірші адгезійні властивості в порівнянні з вихідними ПМ та помітно більшу температуру краплепадіння ($t_{кр} = 104(123)^{\circ}\text{C}$), у порівнянні з Солідолом «Ж-2».

При додаванні більше ніж 50 % ПМ з вторинної сировини до Солідолу «Ж-2», спостерігається незначне збільшення величини $t_{кр}$, що є позитивним моментом, але разом з тим спостерігається значне погіршення адгезійних властивостей. Це погіршення прямо пов'язане зі зміною структури утвореної

суміші, в наслідок дії продуктів старіння ДС на кальцієве мило [55, 56]. В результаті цього відбувається зміна консистенції сумішевих ПМ, що обумовлює їх перехід до більш низьких класів по (NLGI) та як результат, такі ПМ зриваються з металевої поверхні при більш менших навантаженнях ($\omega_{кр}$).

4.1.11. Дослідження захисних властивостей ПМ з вторинної сировини.

Здатність ПМ захищати металеві поверхні від впливу корозійно-активного зовнішнього середовища (води, солей тощо) характеризується їх захисними властивостями. Причому, ці властивості є дуже важливими не залежно від функціонального призначення ПМ.

Дослідження захисних властивостей ПМ, отриманих з вторинної сировини проводилися нами у лабораторних умовах з використанням імітаційних випробувань у відповідності до ГОСТ9.509. Ці випробування включали дослідження впливу агресивних середовищ (водні розчини 10% NaCl і 3% Na₂SO₃) на металеві пластини зі сталі марки 3, захищені ПМ, отриманими з вторинної сировини.

Результати проведених нами лабораторних досліджень по визначенню захисних властивостей ПМ, отриманих на базі ДС групи №1, представлені на рис. 4.86-4.87).

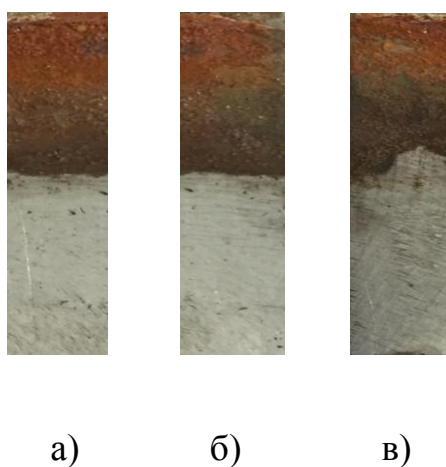
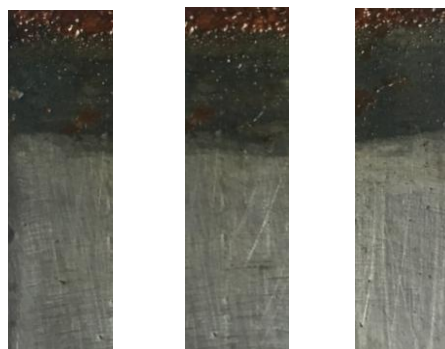


Рис. 4.86. Знімки пластин, захищених ПМ з ПНТ (а), ПВТ (б) та ПП (в) після перебування у 10 % водному розчині NaCl

Як показують проведені дослідження, на поверхні сталевих пластин, які були захищені ПМ, незалежно від типу полімерної ДФ повністю відсутні осередки корозії. І, навпаки, та ділянка кожної пластини, що не була захищена ПМ, зазнала помітних корозійних пошкоджень.

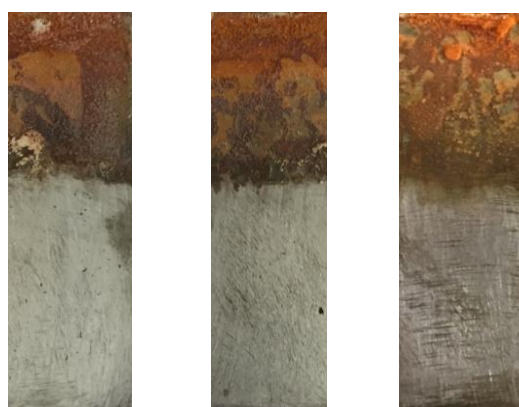
Таким чином, можна зробити висновок про високі захисні властивості ПМ, що отримані на базі ВЗО.



а) б) в)

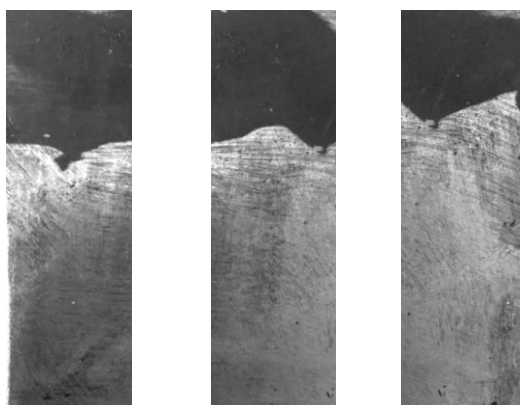
Рис. 4.87. Знімки пластин захищених ПМ з ПНТ (а), ПВТ (б) та ПП (в) після перебування у 3 % водному розчині Na_2SO_3

Дослідження захисних властивостей ПМ, що отримані диспергуванням у них полімерної ДФ, шляхом її кип'ятіння у ДС, здійснювалося аналогічним методом (див. рис. 4.88-4.91).



а) б) в)

Рис. 4.88. Знімки пластин, захищених ПМ з ПНТ: проба 1:1 (а); проба 1:3(б); проба 1:5 (в), після перебування у 10 % водному розчині NaCl



а) б) в)

Рис. 4.89. Знімки пластин, захищених ПМ з ПНТ: проба 1:1 (а); проба 1:3(б); проба 1:5 (в), після перебування у 3 % водному розчині Na_2SO_3



а) б) в)

Рис. 4.90. Знімки пластин, захищених ПМ з ПП: проба 1:1 (а); проба 1:3(б); проба 1:5 (в), після перебування у 10 % водному розчині NaCl



а) б) в)

Рис. 4.91. Знімки пластин, захищених ПМ з ПНТ: проба 1:1 (а); проба 1:3(б); проба 1:5 (в), після перебування у 3 % водному розчині Na_2SO_3

На поверхні сталевих пластин (див. рис. 4.88-4.91), які були захищені ПМ, незалежно від типу полімерної ДФ та співвідношення «ДФ:ДС», повністю відсутні осередки корозії, а ділянки кожної пластини, що не була захищена ПМ, зазнала помітних корозійних пошкоджень.

Аналізуючи данні, наведені вище, зазначимо, що ПМ, отримані з вторинної сировини, за своїми захисними властивостями відповідають вимогам, що висуваються до консерваційних ПМ ЗЕС та ПВК гарматне і можуть бути використану у якості їх аналогів.

4.2. Дослідження властивостей однокомпонентних ПМ з вторинної сировини.

Для перевірки висунутої нами гіпотези щодо можливості отримання однокомпонентних ПМ з полімерної сировини шляхом її термічної деструкції (див. РОЗДІЛ 3) у лабораторних умовах було здійснено рівномірне швидке нагрівання полімерної сировини зі швидкістю 40-60 °C/хв. у реакторі періодичної дії при атмосферному тиску. Керуючись економічною доцільністю і можливістю інтегрування цієї технології у існуюче виробництво без його переоснащення, кінцеві температури деструкції (див. табл. 4.13) були дещо нижчими ніж наведені у РОЗДІЛІ 3.

Основними продуктами деструкції були: 75-80 % мас. широкої дистилятної вуглеводневої фракції, 15-20 % вуглеводневих газів C_3-C_4 та біля 5% мас. коксового залишку. Далі шляхом фракціювання широка фракція поділялася на вузькіші складові за температурою википання, властивості котрих наведено у табл. 4.14.

Зазначимо, що температурний діапазон википання отриманих фракцій обмежувався стійкістю полімерів до термічної деструкції. При підвищенні температури початку кипіння фракцій значно знижується їх вихід, але поряд з тим підвищується температура краплепадіння, а отже і верхня температурна межа їх застосування, як ПМ.

Таблиця 4.14

Значення показників якості фракцій, отриманих
термічною деструкцією полімерів

	Найменування показника	Фактичне значення показників для проб			
		ПНТ	ПВТ	ПП	ПС
1.	Тип полімеру				
2.	Температура кінця термічної деструкції, °С	360	350	320	280
3.	Початок кипіння широкої дистилятної фракції, °С	320	330	300	200
4.	Вихід дистилятної фракції від сировини, % об.	40	37	28	35
5.	Відповідність класифікації NLGI	5	5/4	4	3
6.	Пенетрація при 25 °С, мм×10 ⁻¹	156	169	189	245
7.	Температура краплепадіння, °С	64	61	56	110
8.	Водостійкість	Стійка			
9.	Адгезійні властивості, об/хв.	6000	6000	8000	5000
10.	Корозійний вплив на метали	Витримує (мідь, сталь)			

Для дослідження поверхневої структурної однорідності отриманих фракцій були зроблені знімки їх поверхні з використанням мікроскопа Neophot – 32, при збільшенні ×400, які представлено на рис. 4.92.

Наведені мікросвітлини свідчать про більшу однорідність отриманих фракцій, у порівнянні з двохкомпонентними ПМ, властивості яких наведено вище (див. рис. 4.92).

Результати досліджень показали, що фракції, отримані шляхом термічної деструкції полімерних відходів, за своєю однорідністю та показниками якості, зокрема щодо відповідності класифікації NLGI, можуть бути застосовані у якості ПМ.

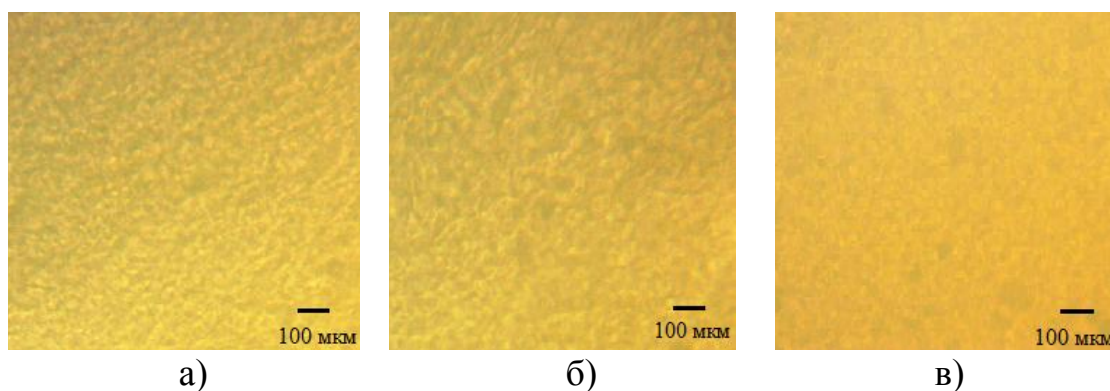


Рис. 4.92. Мікросвітлини висококиплячих фракцій у відбитому світлі ($\times 400$): а) фракція, що отримана з ПНТ; б) фракція, що отримана з ПП; в) фракція, що отримана з ПС

Фракції, що отримані з ПНТ та ПВТ, за своєю мікроструктурою є більш однорідними, ніж фракції ПМ з ПП та ПС, які мають зернисту структуру (див. рис. 4.93), та володіють кращою здатністю до нанесення на металеві поверхні.

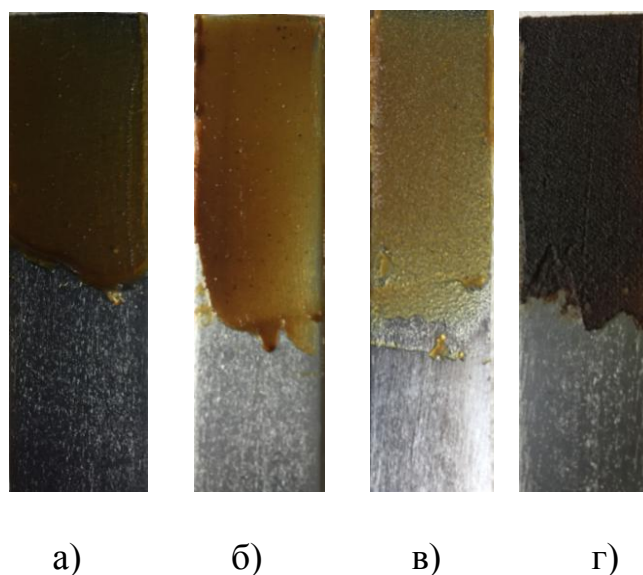


Рис. 4.93. Знімок поверхонь шару фракцій, отриманих термічною деструкцією полімерів: фракція, що отримана з ПНТ (а); фракція, що отримана отримане з ПВТ (б); фракція, що отримана отримане з ПП (в); фракція, що отримана отримане з ПС (г)

Далі нами у роботі [57] були досліджені захисні властивості цих фракцій у агресивних середовищах, які моделюють вплив на металеву поверхню атмосферної корозії (див. рис. 4.94 – 4.95).

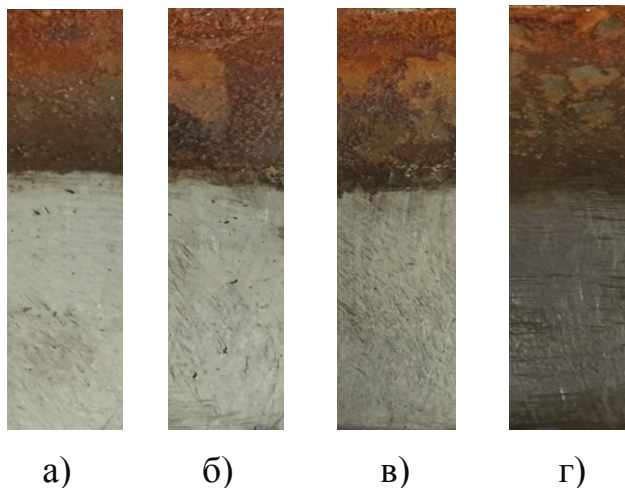


Рис. 4.94. Знімки поверхні пластин, захищених фракціями, що отримані з ПНТ (а), ПВТ (б), ПП (в) та ПС (г), після перебування у 10 % водному розчині NaCl

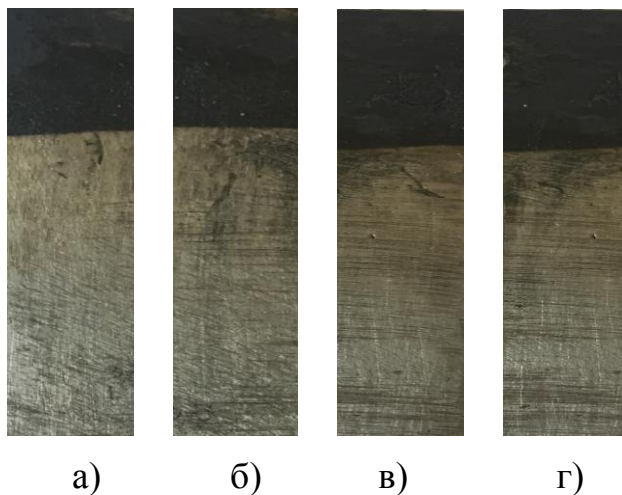


Рис. 4.95. Знімки поверхні пластин, захищених фракціями, що отримані з ПНТ (а), ПВТ (б), ПП (в) та ПС (г), після перебування у 3 % водному розчині Na₂SO₃

Разом з атмосферною корозією металевих поверхонь, досить часто виникає і корозія, яка протікає по електрохімічному механізму. У зв'язку з

чим, особливий інтерес представляє дослідження захисних властивостей фракцій, отриманих з вторинної сировини в умовах виникнення електрохімічного руйнування металевої поверхні, яке представляє собою розчинення металу у середовище у вигляді гідратованих іонів (анодний процес) і перехід іонів середовища з розчину на поверхню металу з наступним відновленням (катодний процес).

Як наведено у роботі [57], для дослідження захисних властивостей фракцій, отриманих з вторинної сировини, що нанесені на металеві пластини зі сталі марки 3, які розташовувалися у 0,5М водному розчині NaCl, нами використовувався потенціостат Р45Х. Результати проведених досліджень представлені на рис. 4.96.

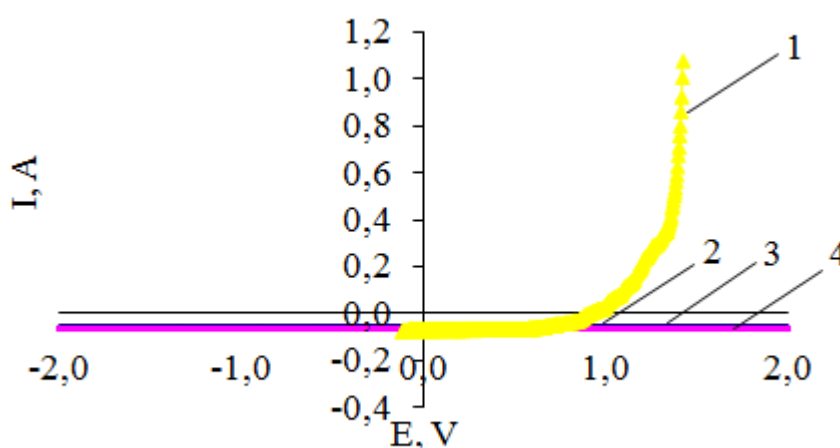


Рис. 4.96. Поляризаційні залежності: 1 – чиста металева пластина;
2 – фракція, отримана з ПП; 3 – фракція, отримана з ПНТ(ПВТ);
4 – фракція, отримана з ПС

Проведені дослідження показали, що у дослідженому діапазоні значень досліджувані фракції запобігають розчиненню металу робочого електроду у 0,5М розчині NaCl, що свідчить про високі антикорозійні властивості отриманих фракцій.

Далі були проведені вимірювання, які охоплювали подачу фіксованої величини струму на робочий електрод з нанесеним на нього шаром фракцій при постійному потенціалі 2,5 V протягом 30 діб (див. рис. 4.97).

Аналізуючи отримані результати можна констатувати, що незалежно від типу полімеру в досліджуваних умовах протягом 30 діб щільність струму практично не змінює свого значення. Отже, фракції, отримані шляхом термічної деструкції полімерів, ефективно захищають металеву поверхню від електрохімічного руйнування.

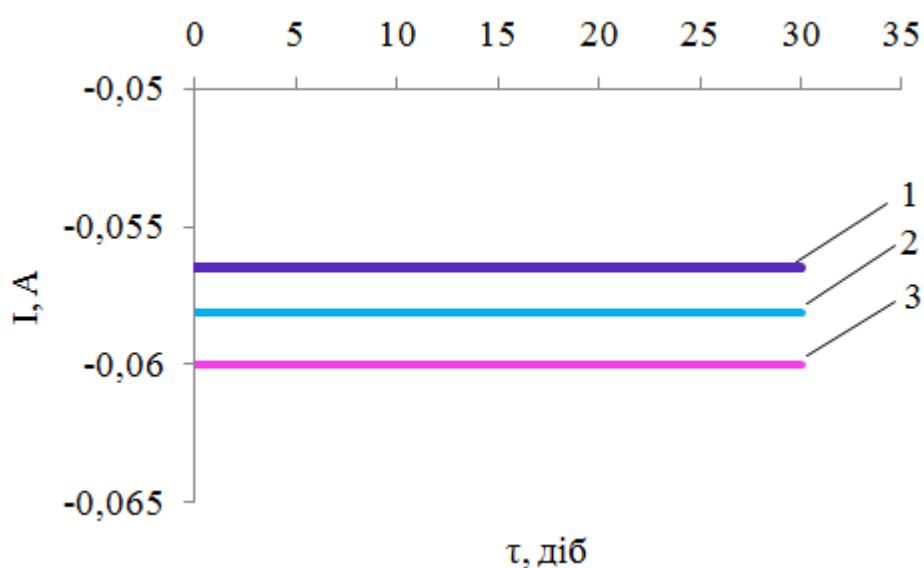


Рис. 4.97. Залежності щільності струму від тривалості випробування:

1 – фракція, що отримана з ПП; 2 – фракція, що отримана з ПНТ(ПВТ);

3 – фракція, що отримана з ПС

Усі фракції є стійкими до впливу води, не чинять корозійного впливу на метали та володіють високими адгезійними властивостями, що зумовлює можливість їх використання у якості однокомпонентних ПМ, що застосовуються для захисту металевих поверхонь від різних видів корозії.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4.

1. Експериментальним шляхом, за фізико-хімічними показниками (динамічна в'язкість, колоїдна стабільність та адгезійні властивості) якості пластичного мастила (композиту «олива-полімер») підтверджено теоретичні положення про виникнення гіперрадікалізації у наслідок термомеханічної молекулярної деструкції частинок дисперсної фази. За даними ІЧ-спектроскопії встановлено наявність у дисперсійному середовищі функціональних груп вуглеводнів, які здатні вступати до взаємодії з гіперрадікалами частинок дисперсної фази, що, у свою чергу, сприятиме підвищенню стабільності ПМпластичних мастил.

2. Проведені дослідження у діапазоні концентрацій полімерної дисперсної фази (ПНТ, ПВТ та ПП) від 1,0 до 10 % мас. показали, що зі збільшенням концентрації дисперсної фази у складі пластичного мастила незалежно від типу полімерного загущувача зменшується величина пенетрації (здійснюється перехід від класу 000 до 4, або 5 та навіть 6 за NLGI), значно поліпшується колоїдна стабільність мастил та зменшується величина їх випаровуваності. Також значно підвищується температура краплепадіння мастила, яка зумовлена температурою плавлення полімерної дисперсної фази. Це можна було б визнати позитивними явищами, але при цьому спостерігається значне погіршення адгезійних властивостей, що може призвести до зниження експлуатаційної надійності вузла агрегату при застосуванні у ньому пластичного мастила.

3. При збільшенні концентрації полімерної дисперсної фази у складі мастила понад певного оптимального значення, мастило набуває деякі властивості полімеру і втрачає змащувальні властивості пластичного мастила. Отже визначення цієї оптимальної концентрації є досить важливою задачею, яку необхідно реалізувати на стадії розробки рецептури пластичного мастила. Оптимальну концентрацію полімерної дисперсної фази можна визначити за екстремумом (max значення) функції залежності

параметру, що характеризує адгезійні властивості, від концентрації дисперсної фази. Для дослідження адгезійних властивостей пластичних мастил нами було розроблено, досліджено та підтверджено його адекватність метод, заснований на використанні лабораторної центрифуги. Цим методом було встановлено: оптимальна концентрація у складі мастила ПНТ становить 5,0 % мас.(для дисперсійного середовища групи №1), 4,3 % мас.(для дисперсійного середовища групи №2), 6,3 % мас.(для дисперсійного середовища групи №3 та №4); для ПВТ ця концентрація дорівнює 7,0 % мас.(для дисперсійного середовища групи №1), 5,2 % мас. (для дисперсійного середовища групи №2), 7,4 % мас.(для дисперсійного середовища групи №3 та №4); для ПП ця концентрація дорівнює 7,5 % мас.(для дисперсійного середовища групи №1), 6,2 % мас.(для дисперсійного середовища групи №2), 8,0 % мас.(для дисперсійного середовища груп №3 та №4).

4. За допомогою розробленого методу визначення адгезійних властивостей пластичних мастил в перше встановлено оптимально-граничне значення товщини шару для різних видів мастил. Так, зі збільшенням товщини шару пластичного мастила з 0,1 мм до 1,0 мм, в залежності від типу полімерного загущувача, спостерігається значне погіршення його адгезійних властивостей, що виражено у зниженні $\omega_{кр}$, від 500 до 1550 об/хв. При товщині шару мастила на рівні 0,1 мм для усіх типів полімерної дисперсної фази, найбільш високі значення $\omega_{кр}$, спостерігаються у мастила на базі дисперсійного середовища групи №2, найменші – у мастил, отриманих на базі дисперсійного середовища групи №3. Мастила, отримані на базі інших груп відпрацьованих дисперсійного середовища, займають проміжне значення між ними.

5. Показано, що зі збільшенням температури пластичного мастила від 20 до 100 °С, в залежності від типу полімерної дисперсної фази, спостерігається погіршення його адгезійних властивостей, що виражено у зниженні $\omega_{кр}$, від 400 до 1100 об/хв. Незалежно від групи дисперсійного

середовища, найбільшими значеннями $\omega_{кр}$, характеризуються мастила, що містять ПНТ, найнижчими – ПП, а мастила з ПВТ, займають проміжне значення між ними, що зумовлено здатністю полімеру утримувати дисперсійну просторову структуру мастила.

6. Ефективна динамічна в'язкість пластичних мастил незалежно від групи базової оливи і типу полімерної дисперсної фази при її оптимальній концентрації не перевищує 200 Па·с. Так, для мастил з ПНТ $\eta_m=48,6-138,0$ Па·с; для мастил з ПВТ $\eta_m=45,5-137,0$ Па·с; для мастил з ПП $\eta_m=44,4-136,1$ Па·с. Розроблено рівняння для розрахункового визначення величини η_m пластичного мастила виходячи з типу полімерної дисперсної фази та значення η_0 базової оливи, з якої воно виготовляється.

7. Вперше визначено, що в інтервалі температур, найбільш характерних для застосування пластичних мастил (20-100 °С), краща колоїдна стабільність спостерігається у пластичного мастила на базі дисперсійного середовища групи №2. Мастила на базі мало в'язкого дисперсійного середовища груп №3 та №4 (середнє значення кінематичної в'язкості при 100 °С становить 6,8 та 7,95 мм²/с), мають найгіршу колоїдну стабільність, серед усіх досліджуваних мастил. Мастила на базі дисперсійного середовища групи №1 з середнім значенням кінематичної в'язкості при 100 °С – 13,58 мм²/с, за своєю колоїдною стабільністю займає проміжне значення між згаданими мастилами. При цьому найліпшою колоїдною стабільністю володіють пластичні мастила, з ПНТ, а найгіршою – з ПП. З підвищенням температури з 60 до 120 °С менша випаровуваність спостерігається у мастил на базі дисперсійного середовища груп №3 та №4 (від 0,01 до 0,13 %), найбільша – у мастил на базі дисперсійного середовища груп №1 та №2 (від 0,03 до 0,18 %). Отримані данні мають важливе практичне значення, оскільки відображують рівень стабільності пластичних мастил.

8. Вперше запропоновано використання для визначення сумісності різних мастил показників краплепадіння та адгезії за розробленим центрифугувальним методом (який на відміну від традиційно

використовуваного для цієї мети метод пенетрації є прямим методом кількісного визначення зчеплення мастила з робочою поверхнею). Визначено, що у межах використання одного типу дисперсної фази (ПНТ, ПВТ або ПП) незалежно від походження та властивостей дисперсійного середовища, за визначеними показниками, у концентраціях 10:90, 50:50 та 90:10, досліджувані мастила, можна вважати повністю сумісними. При змішуванні мастил з однаковою групою дисперсійного середовища (наприклад, група №1) і різними типами полімерної дисперсної фази (ПНТ та ПП), для суміші 10:90, їх можна вважати сумісними, у інших досліджуваних пропорціях ці мастила є умовно сумісними. Суміші мастил з ПВТ та ПНТ у пропорції 90:10 та 50:50 можна вважати сумісними, а у пропорції 10:90 – не сумісними. Вивчено сумісність пластичних мастил на базі дисперсійного середовища групи №1 з антифрикційним мастилом Солідол «Ж», яке наразі є одним з найпоширеніших мастильних матеріалів. Визначено, що мастила з ПНТ, ПВТ та ПП у співвідношеннях 90:10 та 50:50 з Солідолом «Ж-2» можна вважати умовно сумісними, а у співвідношенні 10:90 – не сумісні. Зроблено висновок, що домішки Солідолу «Ж-2» до досліджуваних мастил є технологічно припустимими, якщо вони не перевищують 50 % за масою.

9. Здійснюючи термодеструктивну переробку поліолефінової сировини в інтервалах температур 280-360 °С при тиску 0,1 МПа, було отримано вуглеводневі фракції, які за температурою краплепадіння (56-110 °С), водостійкістю, адгезійними та захисними властивостями можуть бути використанні як однокомпонентні ПМ, що застосовуються для захисту металевих поверхонь від різних видів корозії.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Grigorov Andrey. Production of plastic lubricants on the basis of waste lubricated oils / Andrey Grigorov, Oleg Zelenskii, Leonid Saienko, Svitlana Zhyrnova // Petroleum & Coal journal. – 2019. – Volume 61. – Issue 2. – pp. 319–323.
2. Семенов А.П. Высокотемпературные твердые смазочные вещества / А.П. Семенов // Трение и износ. – 2007. – Т.28. – №5. – С. 525–538.
3. Шрам В.Г. Исследование термостойкости синтетических моторных масел / В.Г. Шрам, Б.И. Ковальский, О.Н. Петров // Вестник КрасГАУ. – 2013. – №2. – С. 111–116.
4. Полунин, В.Н. Исследование эксплуатационных свойств автомобильных масел и присадок к ним / В.Н. Полунин, С.Е. Павлихин, В.П. Дорфман // Использование смазочных материалов и присадок. Испытание. Применение. Перспективы. (Спец. Выпуск журнала «Трение. Износ. Смазка»). – 2003. – 144 с.
5. Ковальский Б.И. Влияние температуры на процессы окисления и температурной деструкции частично синтетического моторного масла Castrol Magnatec 10W-40 R SL/CF / Б.И. Ковальский, Ю.Н. Безбородов, Е.А. Ермилов, М.М. Рунда // Вестник нефтяных компаний. Мир нефтепродуктов. – 2016. – № 12. – С. 14–18.
6. Гарафуллин М.Ш. Использование методов оптической спектроскопии для диагностики минеральных изоляционных масел // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 10. – Ч. 15. – С. 3299–3304.
7. Выхованец Е.П. Исследование эксплуатационных жидкостей автомобиля методом ИК-спектроскопии / Е.П. Выхованец, Л.В. Мосталыгина, Ю.С. Русаков // ВЕСТНИК КГУ. – 2013. – № 2. – Вып. 8. – С. 65–67.

8. Берестова, Г.И. Оценка состояния моторных масел в судовых дизелях комплексным методом феррографии и инфракрасной спектроскопии /Г.И. Берестова // Диссертация на соскание ученой степени кандидата технических наук . Специальность 05.08.05. – 2002.– 178 с.

9. Задорожная Е.А. Диагностирование узлов трения тепловых двигателей по результатам анализа смазочного материала / Е.А. Задорожная, П.В. Оводов // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2015. – № 4 (179). –С. 43–49.

10. Выхованец Е.П. Исследование эксплуатационных жидкостей автомобиля методом ИК-спектроскопии / Е.П. Выхованец, Л.В. Мосталыгина, Ю.С. Русаков // Вестник КГУ, Серия «технические науки». – 2013. – №2. – С.65–68.

11. ИК-спектры основных классов органических соединений: [Справочные материалы] / Б.Н. Тарасевич. - Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. – М., 2012. – 55 с.

12. Grigorov Andrey. Selection of a dispersion medium for recycling plastic greases according to fire and explosion indicators/ Andrey Grigorov, Alexey Sytnik, Natalia Ponomarenko, Gelena Neustroieva, Mikhail Nahliuk // Petroleum & Coal journal. – 2020. – Volume 62. – Issue 3. – pp. 818–822.

13. Корольченко А.Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения / А.Я. Корольченко, Д.А. Корольченко [Справочник]: в 2-х ч. - 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Асс. "Пожнаука", 2004. – Ч.І. – 713 с.

14. ДСТУ 8829:2019 Пожежовибухонебезпечність речовин і матеріалів. Номенклатура показників і методи їхнього визначення. Класифікація. Дата прийняття 27.02.2019. Дата початку дії 01.01.2020. Державний комітет України з питань технічного регулювання та споживчої політики. – 2019. – 12с.

15. Корольченко А.Я. Процессы горения и взрыва / А.Я. Корольченко. – М.: Пожнаука, 2007. – 266 с.

16. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа / С. А. Ахметов. – Уфа, 2002. – 672 с.
17. Утаев С.А. Закономерности накопления загрязняющих примесей моторных масел в процессе эксплуатации двигателей / С.А. Утаев // Современные материалы, техника и технологии. – №2 (5). – 2016. – С. 207–214.
18. Дмитрий А.М. Результаты оценки показателей качества трансмиссионного масла при эксплуатации / А.М. Дмитрий, В.С. Максим // Вестник НГИЭИ. – 2018. – № 7 (86). – С.49–58.
19. Сурин С.А. Отработанные масла: вторая жизнь / С.А. Сурин // Мир нефтепродуктов. – 2000. – № 2. – С. 22–24.
20. Гурьянов, Ю. А. Показатели качества работающих моторных масел и методы их определения / Ю.А. Гурьянов // Автомобильная промышленность. – 2005. – №10. – С.20–23.
21. Школьников В. М. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: [Справочник]. Изд. 2-е перераб. и доп. – М.: Издательский центр «Техинформ», 1999. – 596с.
22. Grigorov Andrey. The choice of method of dispersion the thickener for the production of the recycling plastic grease / Andrey Grigorov, Alena Tulskaia, Mykhailo Nahliuk, Valeriia Karchakova // Petroleum & Coal journal. – 2019. – Volume 61. – Issue 6. – pp. 1389–1394.
23. Григоров А.Б. Ультразвукова диспергація компонентів у виробництві рециклінгових пластичних мастил / А.Б. Григоров // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXVII міжнародної науково-практичної конференції MicroCAD-2019, 15-17 травня 2019 р.: у 4 ч. Ч. II. / за ред. проф. Сокола Є.І. – Харків: НТУ «ХПІ». – 400 с (С.235).
24. Матвиенко В.Н. Вязкость и структура дисперсных систем / В.Н. Матвиенко, Е.А. Кирсанов / ВЕСТ. МОСК. УН-ТА. – 2011. – Серия № 2. Химия. – Т. 52. – №4. – С. 243–276.

25. Пат. №137396 України, МПК8 G01N 19/04. Спосіб визначення адгезійних властивостей пластичних мастил / Григоров А.Б; заявник та власник патенту Національний технічний університет «ХПИ». - Опублік. 25.10.2019. - Бюл. № 20.

26. Галдина В.Д. Модифицированные битумы : [Учебное пособие] / В.Д. Галдина. – Омск: СибАДИ, 2009. – 228 с.

27. Гохман Л.М. Комплексные органические вяжущие материалы на основе блоксополимеров типа СБС: [Учебное пособие] / Л.М. Гохман. – М.: ЗАО «ЭКОН-ИНФОРМ», 2004. – 585 с.

28. Григоров А.Б. Вибір концентрації загущувача при виробництві рециклінгових пластичних мастил / А.Б. Григоров // Тези доповіді на міжнародній науково-практичній конференції, присвяченої 80-річчю кафедри хімії ХНУМГ ім. О. М. Бекетова «Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій матеріали» 7–8 листопада 2019 року, м. Харків.– С. 77.

29. Пат. №125355 України, МПК8 C10M 175/00. Змащувальна композиція / Григоров А.Б; заявник та власник патенту Національний технічний університет «ХПИ». - Опублік. 10.05.2018. – Бюл. № 9. - 2с.

30. Grigorov Andrey. The use of processed polyethylene products in the manufacture of plastic lubricants / Andrey Grigorov, Oleg Zelenskii // Petroleum & Coal journal. – 2019. – Volume 61. – Issue 1. – pp. 21–24.

31. Григоров А.Б. Перспективи розвитку переробки побутових полімерних відходів / А.Б. Григоров // Матеріали ІХ Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»: матеріали конференції. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2018. – С-386-390

32. Григоров А.Б. Дослідження кореляційного зв'язку між показниками якості рециклінгових пластичних мастил / А.Б. Григоров // Вісник Національного технічного університету "ХПИ". Сер. : Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Харків : НТУ "ХПИ". – 2018. – № 18 (1294). – С. 53-56.

33. Григоров А.Б. Вплив в'язкості базової оливи на показники якості рециклінгових пластичних мастил / А.Б. Григоров // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". Сер. : Хімія, хімічна технологія та екологія – Харків : НТУ "ХПІ". – 2018. – № 39 (1315). – С. 31-34.

34. Суберляк О.В. Теоретичні основи хімії та технології полімерів: [Навчальний посібник] / О.В. Суберляк, В.Й. Скорохода, Н.Б. Семенюк. – Львів : вид-во Львівської політехніки, 2014. – 336 с.

35. Захарченко М.І. Хімія полімерів : [Навчальний посібник] / М.І. Захарченко, В.В. Середенко, І.М. Тараненко. – Х.: Нац. аерокосм. ун-т «Харк. авіац. ін-т», 2008. – 234с.

36. Lugt, P.M. Grease Lubrication in Rolling Bearings, John Wiley & Sons, Ltd., The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, PO19 8SQ, United Kingdom, First Edition. – 2013. – 444 p.

37. Пенджиев Э.Д. Пластичные смазки для экскаваторов с централизованными системами смазки / Э.Д. Пенджиев // Горный информационно-аналитический бюлетень. – 2015. – №3. – С. 79–96.

38. Манг Т. Смазки. Производство, применение, свойства: [Справочник]/ Пер. с англ. под ред. В.М. Школьников. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. – 944 с.

39. Ищюк Ю.Л. Состав, структура и свойства пластичных смазок / Ю.Л. Ищюк [текст]. Киев: Наукова думка, 1996. – 512 с.

40. Grigorov Andrey. Adhesion properties of recycling greases / Andrey Grigorov, Alexey Sytnik, Valeriia Karchakova, Vitaliy Ponomarenko, Vasyl Rudniev // Petroleum & Coal journal. – 2019. - Volume 61. – Issue 5. – pp. 918-923.

41. Григоров А.Б. Вплив температури на адгезійні властивості рециклінгових пластичних мастил / А.Б. Григоров // УглеХимический журнал. – 2020. – №2. – С.21–27.

42. Малахов А.В. Основные показатели эксплуатационных свойств пластичных смазок роlikоопор ленточных конвейеров горных предприятий /

В.А. Малахов, А.В. Галкин // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2014. – №6. – С. 171–180.

43. Матвиенко В.Н. Вязкость и структура дисперсных систем / В.Н. Матвиенко, Е.А. Кирсанов // Вест. Моск. ун-та. – 2011. - Серия № 2. Химия. – Т. 52. – №4. – С. 243–276.

44. Метод контроля влияния процессов окисления и температурной деструкции на изменение индекса вязкости моторных масел / Б.И. Ковальский, Е.Г. Кравцова, Н.Н. Лысянникова, М.Н. Артемов // Известия ТулГУ. Технические науки. – 2015. – Вып. 8. – Ч. 2. – С.109–115.

45. Войтов В.А. Критерий оценки качества моторного масла для двухтактных двигателей внутреннего сгорания / В.А. Войтов, И.И. Сысенко, А.Г. Кравцов // Проблемы трибологии (Problems of Tribology). – 2014. – № 2. – С. 29-37.

46. Войтов В.А. Разработка и обоснование предельно допустимых значений показателей качества трансмиссионных масел / В.А. Войтов, С.А. Митиков // Вестник ХНАДУ / Сб. научн. тр. – Харьков: Изд-во ХНАДУ. – 2007. – Вып. 37. – С. 79–82.

47. Долгова Л.А. Обеспечение рационального ресурса моторного масла в двигателях / Л.А. Долгова, В.В. Салмин // Вестник ЧГПУ им. И.Я. Яковлева. – 2012. – № 2 (74). – С. 46-56.

48. Трушин Н.Н. Критерии старения рабочей жидкости гидравлического привода станков в процессе эксплуатации / Н.Н. Трушин, А.А. Чиликин // Известия ТулГУ. Технические науки. – 2014. – Вып. 11. – Ч. 2. – С. 536–545.

49. Jianchang Li. Experimental study of free surface grease flow subjected to centrifugal forces / J. X. Li, L. G. Westerberg, E. Höglund, P. Baart, P. M. Lugt // Proceedings of 16th Nordic Symposium on Tribology. – Nordtrib. – 2014. Aarhus, Denmark: Danish Technological Institute. pp. 1-6.

50. Балтнес Р. Моторные масла. / Р. Балтнес, А.С. Сафонов, А.И. Ушаков, В. Шергалис. – Москва-СПб.: Альфа-Лаб, 2000. – 272с.

51. Лиханов В.А. Пластичные смазки / В.А. Лиханов, Р.Р. Деветьяров: Учебное пособие. – Киров: Вятская ГСХА, 2006. – 68 с.
52. Гнатченко, И.И. Автомобильные масла, смазки, присадки: справочник автомобилиста [Текст] / И.И. Гнатченко, В.А. Бородин, В.Р. Репников; ред. С.А. Золотарев. СПб. : Полигон; М. : АСТ, 2000. – 359 с
53. Джамалов А.А. Совместимость пластичных смазок / А.А. Джамалов, В.В. Сеницын // Химия и технология топлив и масел. – 1982. – № 7. – С. 34–36 .
54. Чулков И. П. Исследование совместимости пластичных смазок / И. П. Чулков, Л. Г. Одинец, Т. П. Земляная // Нефть, газ и бизнес. – 2013. – № 3. – С. 61–65.
55. Корнев А.Ю. Получение пластичных смазок на основе отработанных масел / А.Ю. Корнев, И.Н. Шихалев, В.В. Остриков // Наука в центральной России. – 2013. – С. 227–228.
56. Скобелев А. С. Использование отработанных моторных масел в качестве компонента дисперсионной среды пластичных смазок / А.С. Скобелев // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Специальность 05.17.07. – 2006. – 133 с.
57. Григоров А.Б. Захисні властивості нафтопродуктів, отриманих з вторинної сировини / А.Б. Григоров, О.О. Мардупенко, І.В. Сінкевич, К.В. Шевченко // Вісник НТУ «ХПІ». – 2020. – №1. – С. 18–23.

РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОТРИМАННЯ ПМ З ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ

5.1. Вплив технологічних параметрів на показники якості ПМ.

Виробництво ПМ з вторинної сировини у промислових масштабах передбачає встановлення впливу, який чинять на якість продукowanego матеріалу технологічні параметри виробництва ПМ.

Розроблені нами технологічні засади виробництва ПМ з вторинної сировини можна надати у вигляді послідовних, пов'язаних між собою стадій, представлених на рис. 5.1.



Рис. 5.1. Блок-схема процесу виробництва ПМ з вторинної сировини.

При виконанні зазначених операцій основними технологічними параметрами, котрі впливають на формування структури (а отже, і властивостей) ПМ, є температура та тривалість здійснення технологічної операції [1].

При виготовленні ПМ температура процесу, яку необхідно забезпечити під час диспергації ДФ у ДС, визначається властивостями вихідних компонентів. Операція підготовки сировини повинна передбачати видалення з ДС води, механічних домішок і вуглеводневих фракцій з

температурою кипіння до 360 °С, які накопичуються в ньому при експлуатації [2].

Як було показано у нашому дослідженні, наведеному у попередніх розділах цієї роботи (див. РОЗДІЛ 2), температура цієї операції залежить переважно від властивостей ДС (її в'язкості та густини) і забруднюючих домішок, і теоретично може становити від 60 до 110 °С.

Умови диспергації ДФ у ДС за необхідності термічної обробки реакційної суміші визначається термічною стійкістю ДС та ДФ, тобто необхідно, щоб температура цієї операції, була не нижче температури плавлення полімеру, який виступає ДФ та не вище температури термічної стійкості оброблюваних компонентів.

З огляду на температуру плавлення полімерної ДФ (ПВТ, ПНТ та ПП), операцію диспергування ДФ у ДС проводили відповідно при 130, 150 та 180 °С, що на 15-20 °С вище від температур плавлення ДФ. Подальше підвищення температури призводить до перегрівання ДС, що сприяє протіканню деструктивних процесів та погіршенню його властивостей (див. РОЗДІЛ 4).

Далі нами було досліджено вплив тривалості проведення цієї технологічної операції (τ , с) при даних температурах на показники якості отриманого ПМ (рис. 5.2-5.10): колоїдної стабільності ($\overline{x_{kc}}$, %), випаровуваності ($\overline{x_b}$, %), пенетрації ($\overline{x_n}$, мм $\times 10^{-1}$).

Проведені дослідження показали, що зі збільшенням тривалості стадії диспергування ДФ у ДС при температурах на 15-20 °С вищих, ніж температури плавлення ДФ, спостерігається істотне поліпшення наведених вище показників якості ПМ, що свідчить про змінення їх консистенції у напрямку ущільнення структури.

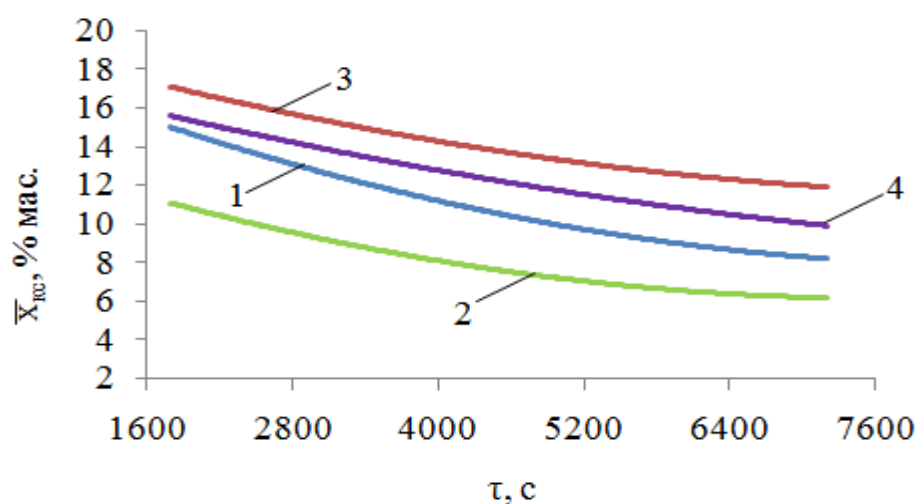


Рис. 5.2. Залежність $\overline{x}_{\text{кc}}$ ПМ від значення τ для ПВТ: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

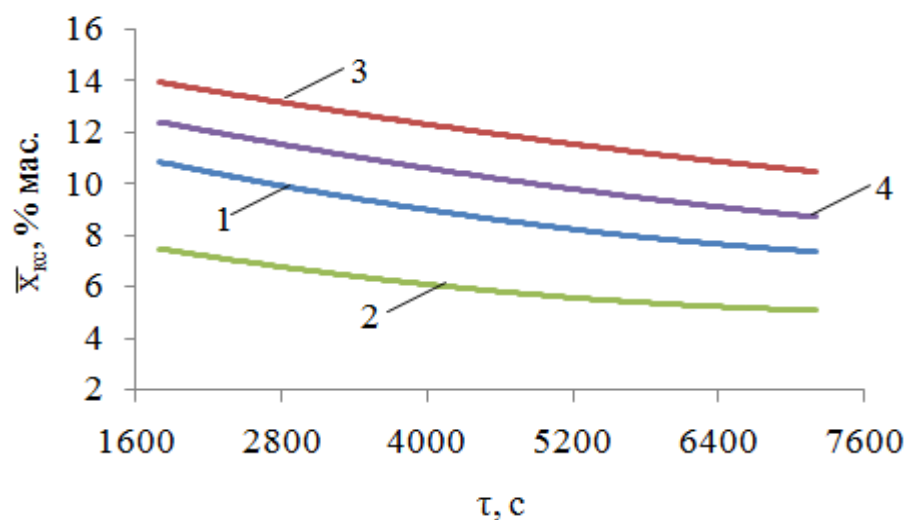


Рис. 5.3. Залежність $\overline{x}_{\text{кc}}$ ПМ від значення τ для ПНТ: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

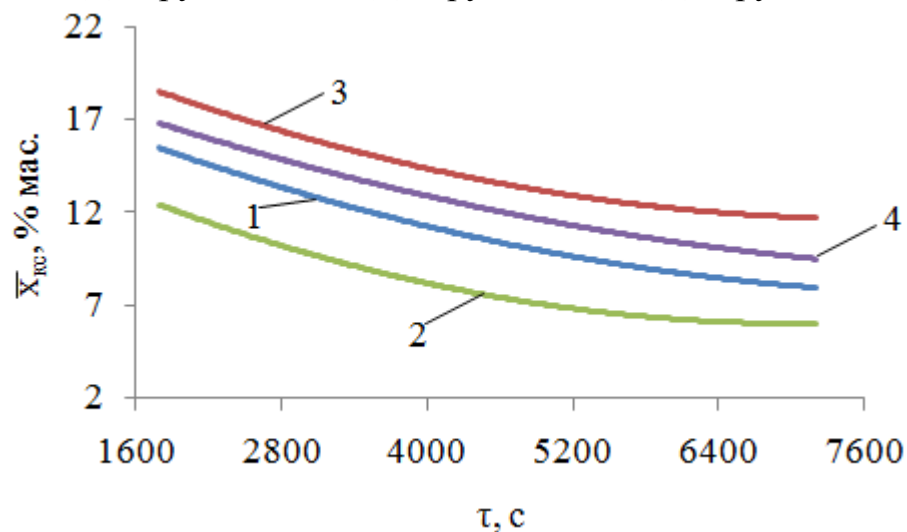


Рис. 5.4. Залежність $\overline{x}_{\text{кc}}$ ПМ від значення τ для ПП: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

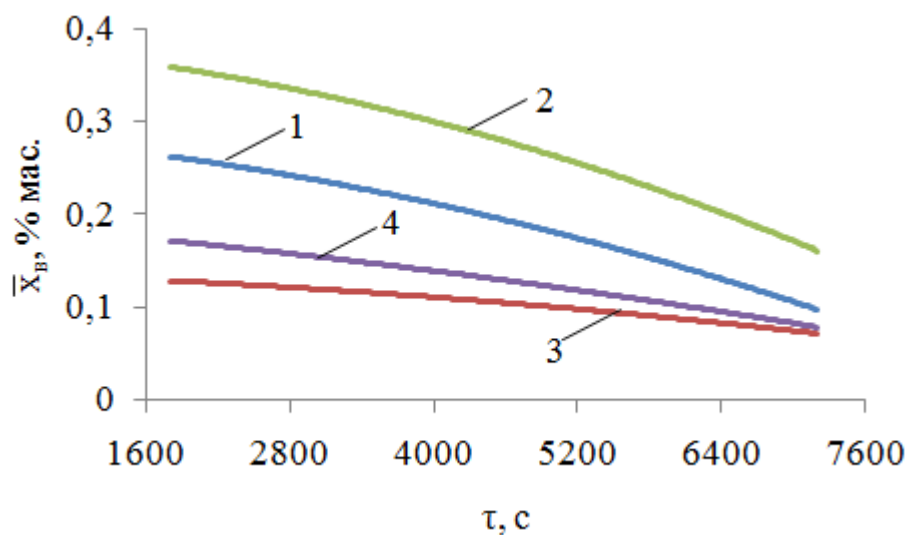


Рис. 5.5. Залежність $\bar{x}_B$ ПМ від значення τ для ПНТ: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

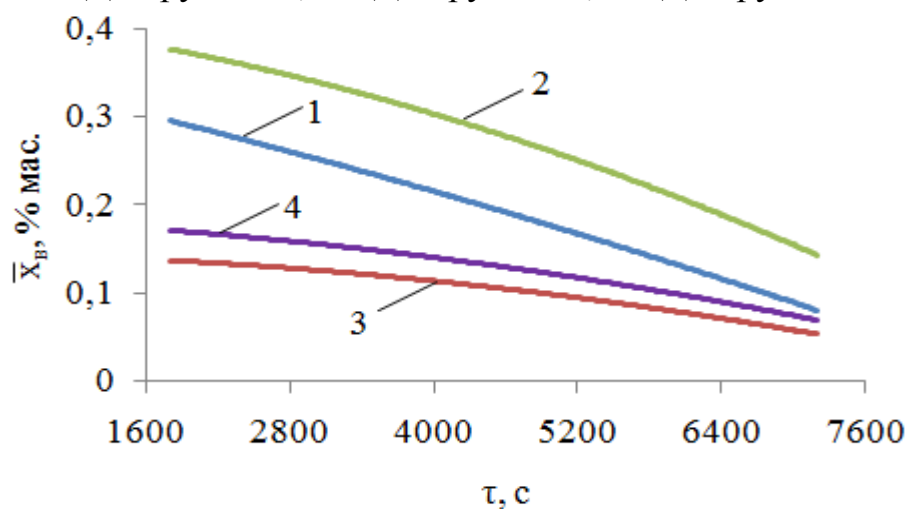


Рис. 5.6. Залежність $\bar{x}_B$ ПМ від значення τ для ПВТ: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

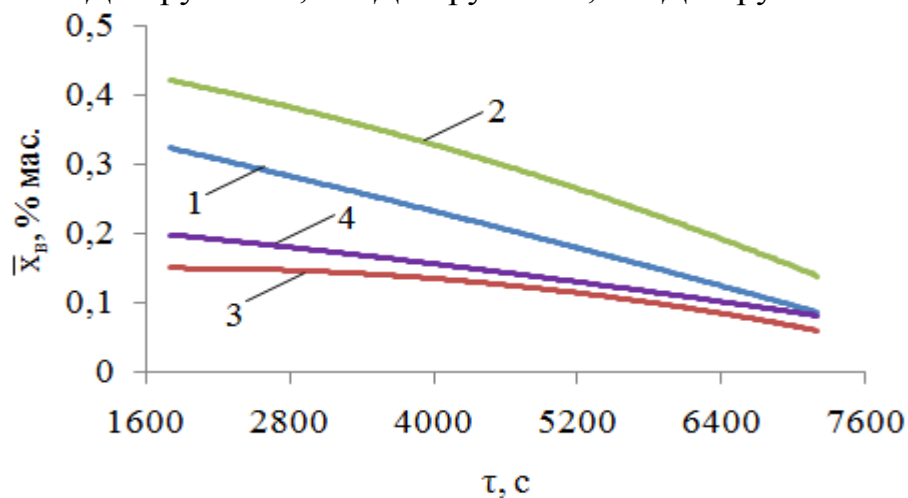


Рис. 5.7. Залежність $\bar{x}_B$ ПМ від значення τ для ПП: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

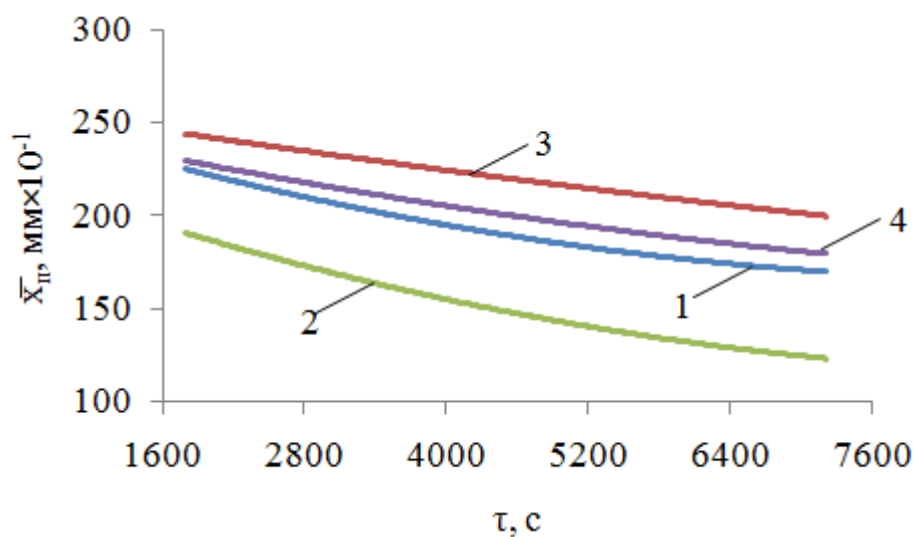


Рис. 5.8. Залежність $\bar{x}_n$ ПМ від значення τ для ПНТ: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

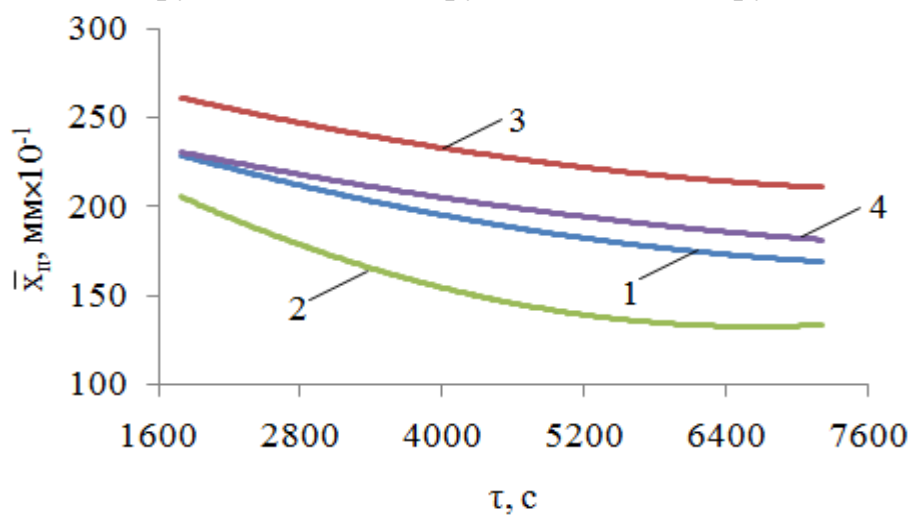


Рис. 5.9. Залежність $\bar{x}_n$ ПМ від значення τ для ПВТ: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

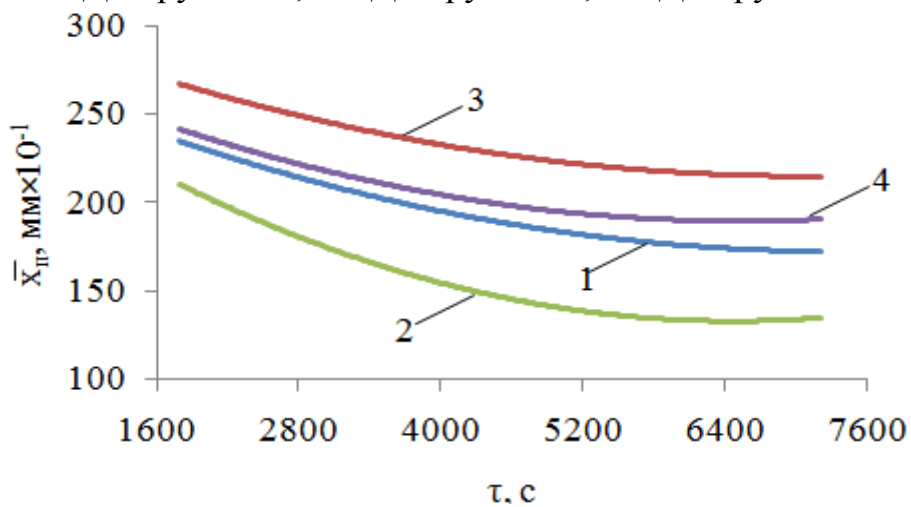


Рис. 5.10. Залежність $\bar{x}_n$ ПМ від значення τ для ПП: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

Так, для ПМ з ПНТ, в залежності від групи ДС, відбувається зниження величини $\overline{x}_{\text{КС}}$ у межах 2,45-3,4 % мас.; зменшується величина $\overline{x}_{\text{В}}$ на 0,05-0,2 % мас.; знижується величина показника $\overline{x}_{\text{П}}$ на 44,0-65,0 мм×10⁻¹.

Для ПМ з ПВТ, в залежності від групи ДС, відбувається зниження величини $\overline{x}_{\text{КС}}$ у межах 4,75-6,4 % мас.; зменшується величина $\overline{x}_{\text{В}}$ на 0,09-0,24 % мас.; знижується величина показника $\overline{x}_{\text{П}}$ на 48,0-71,0 мм×10⁻¹.

Для ПМ з ПП, в залежності від групи ДС, відбувається зниження величини $\overline{x}_{\text{КС}}$ у межах 6,4-7,3 % мас.; зменшується величина $\overline{x}_{\text{В}}$ на 0,09-0,28 % мас.; знижується величина показника $\overline{x}_{\text{П}}$ на 50,0-75,0 мм×10⁻¹.

Також нами було досліджено вплив тривалості проведення гомогенізації основних компонентів ПМ на їх адгезійні властивості, що виражені критичною швидкістю обертання ротора центрифуги ($\omega_{\text{кр.}}$, об/хв.) для кожної групи ДС (див. рис. 5.11-5.13).

Методика визначення адгезійних властивостей була повністю аналогічною до методики, наведеної у РОЗДІЛІ 2. Товщина шару досліджуваних ПМ на металевих пластинках становила 0,1 мм, а температура дослідження складала 20 °С.

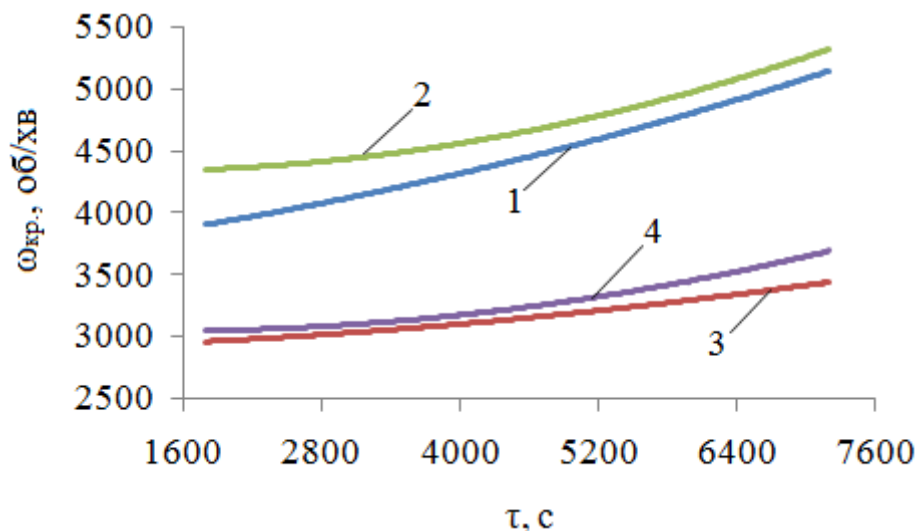


Рис. 5.11. Залежність $\omega_{\text{кр}}$ ПМ від значення τ для ПНТ: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

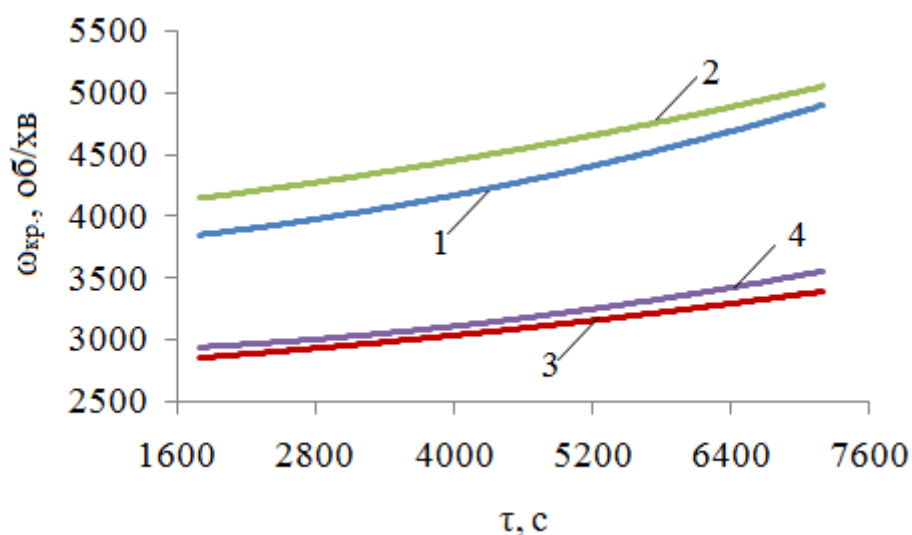


Рис. 5.12. Залежність $\omega_{кр}$ ПМ від значення τ для ПВТ: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

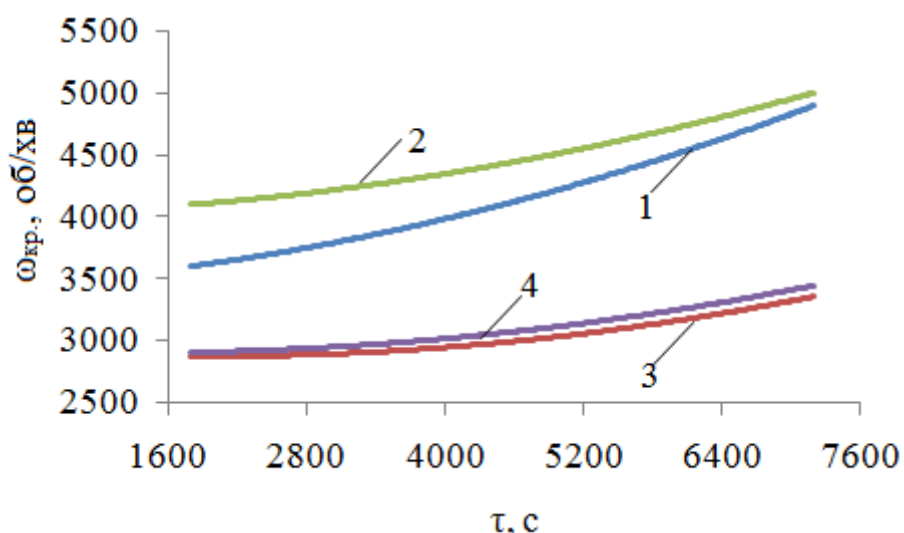


Рис. 5.13. Залежність $\omega_{кр}$ ПМ від значення τ для ПП: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

Можна відзначити, що зі збільшенням тривалості технологічної операції істотно поліпшуються адгезійні властивості досліджуваних ПМ, про що свідчить збільшення величини $\omega_{кр}$.

Для ПМ, що з ПНТ: ДС група №1 – збільшення на 1150 об/хв.; ДС група №2 – збільшення на 970 об/хв.; ДС група №3 – збільшення на 500 об/хв.; ДС група №4 – збільшення на 640 об/хв.

Для ПМ, що з ПВТ: ДС група №1 – збільшення на 1050 об/хв.; ДС група №2 – збільшення на 900 об/хв.; ДС група №3 – збільшення на 450 об/хв.; ДС група №4 – збільшення на 600 об/хв.

Для ПМ, що з ПП: ДС група №1 – збільшення на 1000 об/хв.; ДС група №2 – збільшення на 850 об/хв.; ДС група №3 – збільшення на 400 об/хв.; ДС група №4 – збільшення на 500 об/хв.

Таке поліпшення адгезійних властивостей пов'язано з тим, що зі збільшенням тривалості диспергування, відбувається більше рівномірний розподіл полімерної ДФ за загальним об'ємом ДС. А це, сприяє підвищенню колоїдної стабільності ПМ, ущільненню його структури та, як наслідок поліпшенню адгезійних властивостей.

Крім того слід зазначити, що величина збільшення $\omega_{кр}$ все ж таки буде, залежати від властивостей ДС, зокрема її в'язкості. Також дуже важливим чинником є здатність полімерної ДФ утримувати оливу у об'ємі ПМ. У зв'язку з цим, найбільше поліпшення спостерігається у ПМ, з ПНТ, найнижче – у ПМ, які містять ПП. ПМ, що містять ПВТ, за значенням збільшення ω займають проміжне місце між ПМ з ПНТ та ПП.

Впровадження будь-якої технології виробництва у промисловості передбачає визначення такого важливого техніко-економічного показника, від якого залежить собівартість кінцевого продукту, як його масовий вихід (т, %).

Величина цього показника суттєво залежить від термічної стійкості полімерної ДФ і ДС та від наявності у складі ДС легкокиплячих домішок, які поступово випаровуються при нагріванні суміші, що вона зазнає гомогенізації. Оскільки операція гомогенізації компонентів протікає у температурних межах від 130 до 180 °С, термічна деструкція полімерної ДФ не відбувається.

Що стосується ДС, то у цих температурних діапазонах термодеструкція або не відбувається, або незначна (див. РОЗДІЛ 4).

Отже, зменшення величини m в залежності від τ (див, рис. 5.14–5.16) буде у значнішій мірі обумовлено випаровуванням легкокиплячих фракцій та домішок, що накопичувались у ВЗО під час їх експлуатації, зберігання та транспортування, і в меншій – термічною деструкцією вуглеводнів.

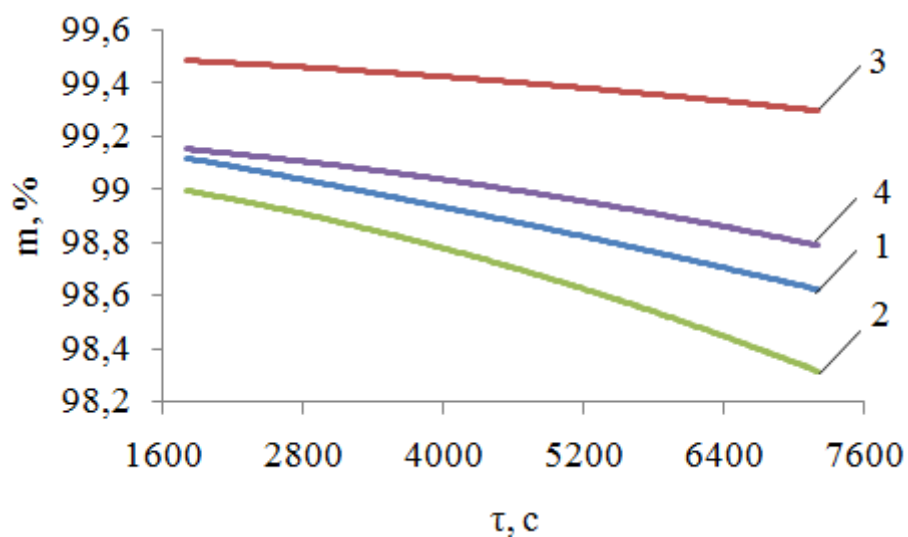


Рис. 5.14. Залежність m ПМ від значення τ для ПНТ: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

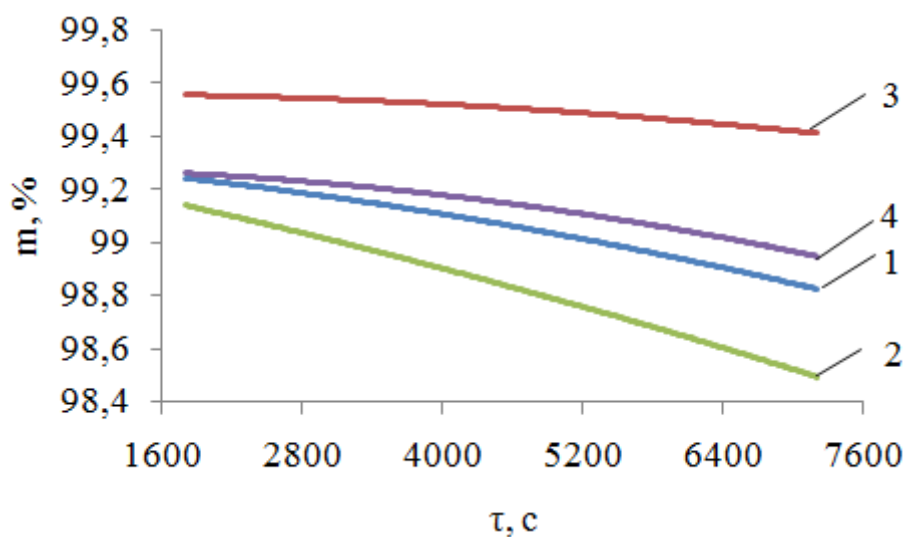


Рис. 5.15. Залежність m ПМ від значення τ для ПВТ: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

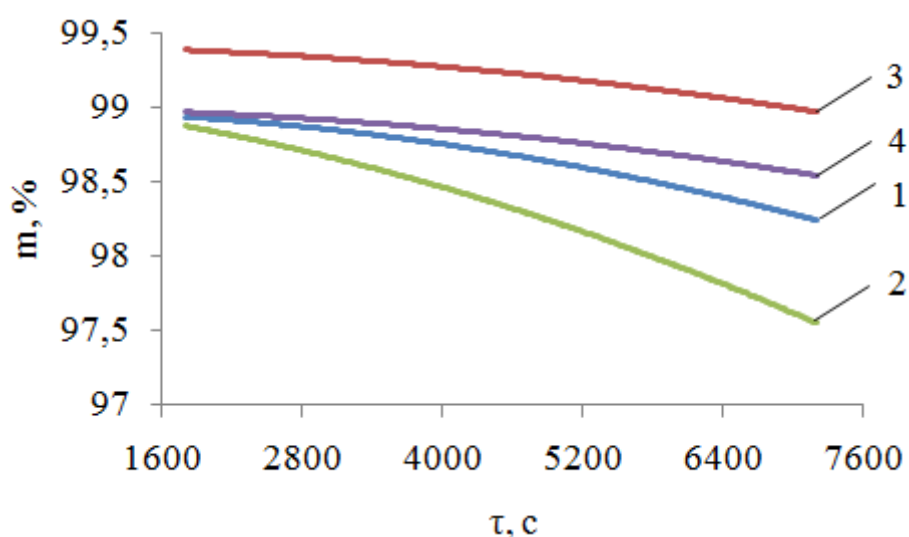


Рис. 5.16. Залежність m ПМ від значення τ для ПП: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

Найбільше значення величини m спостерігається у ПМ на базі ДС групи №3, що свідчить про їх досить високу термічну стійкість за досліджених температурних умов. Найменше значення величини m характерно для ПМ на базі ДС групи №2, що свідчить про накопичення під час експлуатації у їх складі продуктів термічної і механічної деструкції вуглеводнів та присадок, які завдяки своїй леткості при нагріванні поступово залишають об'єм ПМ. Чим вище температура та тривалість проведення стадії диспергування, тим менше величина m .

Так, для ПМ з ПНТ, в залежності від ДС величина m зменшується у середньому 0,20-0,70 % мас.; для ПМ з ПВТ, в залежності від ДС величина m зменшується у середньому 0,15-0,65 % мас.; ПМ з ПП, в залежності від ДС величина m зменшується у середньому 0,42-1,20 % мас.

З метою вивчення впливу температури (t , °C) при проведенні термічної обробки ПМ, на показники його якості (див. рис. 5.17 - 5.28), нами були проведені дослідження у температурному інтервалі 150-230 °C. Стадія термічної обробки ПМ відноситься до завершуючи стадій технологічного процесу виробництва при проведенні якій відбувається формування певної

структури ПМ, яка у свою чергу, буде визначати його експлуатаційні властивості (див. РОЗДІЛ 3).

Отримані проби ПМ піддавалися нами ступінчастій термічній обробці протягом 30 хв. при кожній досліджуваній температурі із зазначеного діапазону.

Проведені дослідження показали, що зі збільшенням температури обробки ПМ, незалежно від групи ДС в діапазоні температур 150-210 °С для ПНТ та ПВТ і діапазоні температур 180-210 °С для ПП, спостерігається деяке поліпшення властивостей досліджуваних проб ПМ.

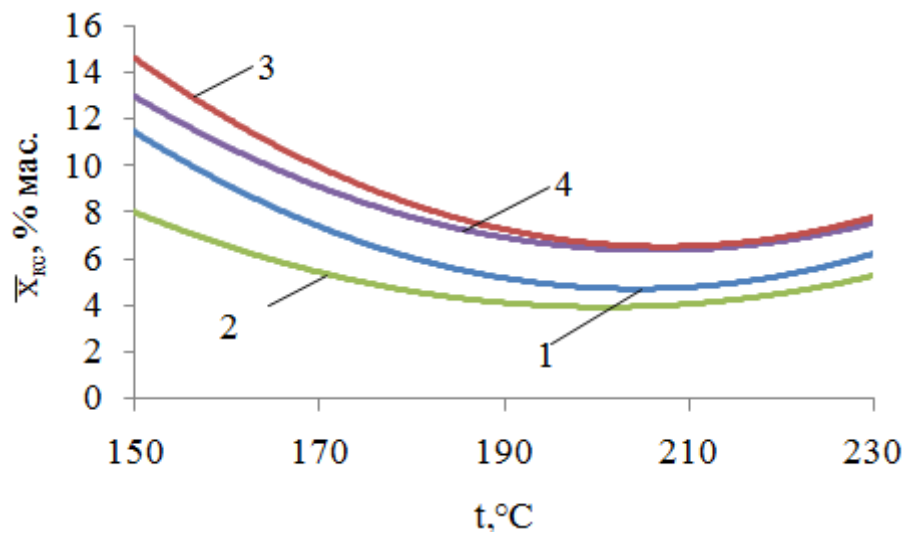


Рис. 5.17. Залежність $\overline{x}_{кр}$ ПМ від значення t для ПНТ: 1 – ДС група №1;
2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

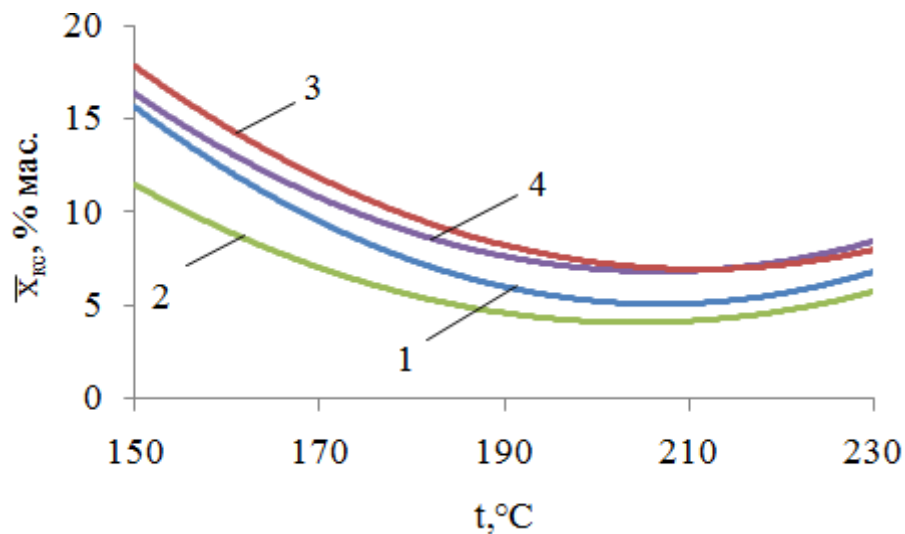


Рис. 5.18. Залежність $\overline{x}_{кр}$ ПМ від значення t для ПВТ: 1 – ДС група №1;
2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

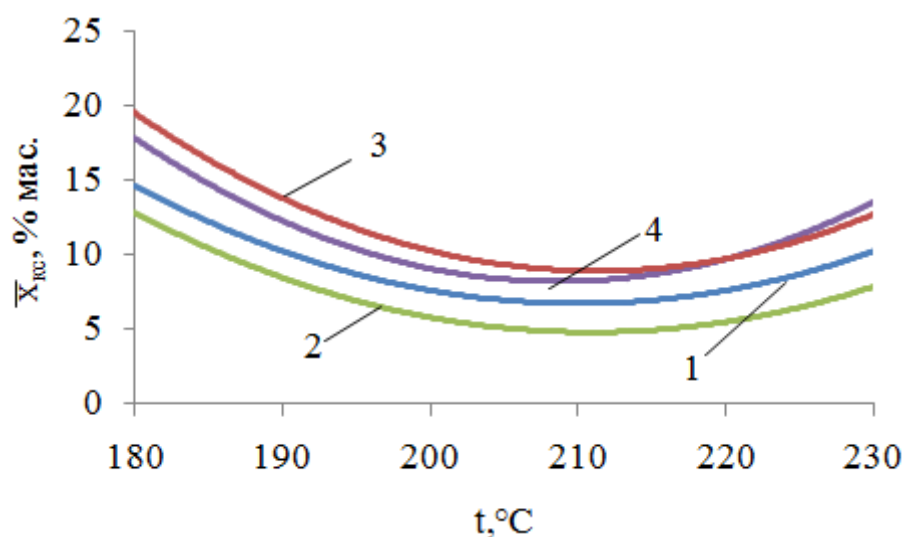


Рис. 5.19. Залежність $\bar{x}_{kc}$ ПМ від значення t для ПП: 1 – ДС група №1;
2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

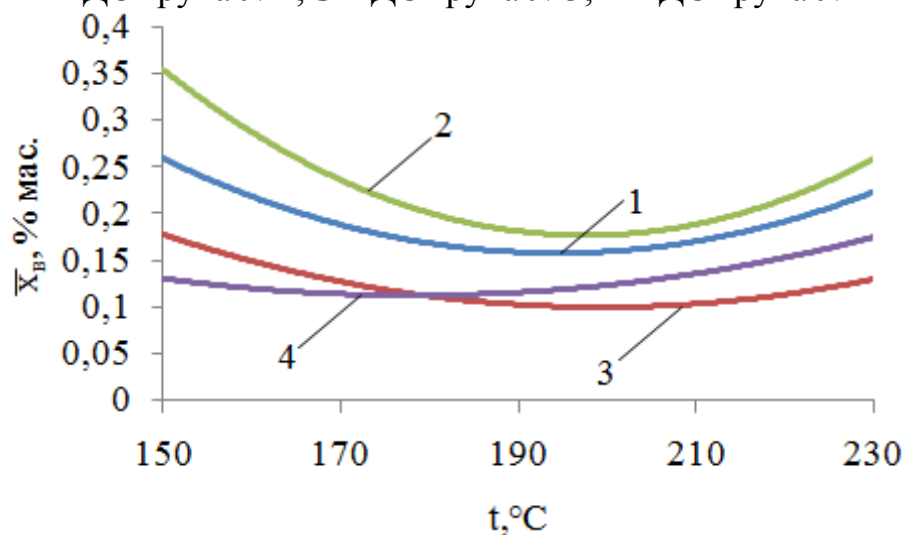


Рис. 5.20. Залежність $\bar{x}_b$ мастила від значення t для ПНТ: 1 – група №1;
2 – група №2; 3 – група №3; 4 – група №4

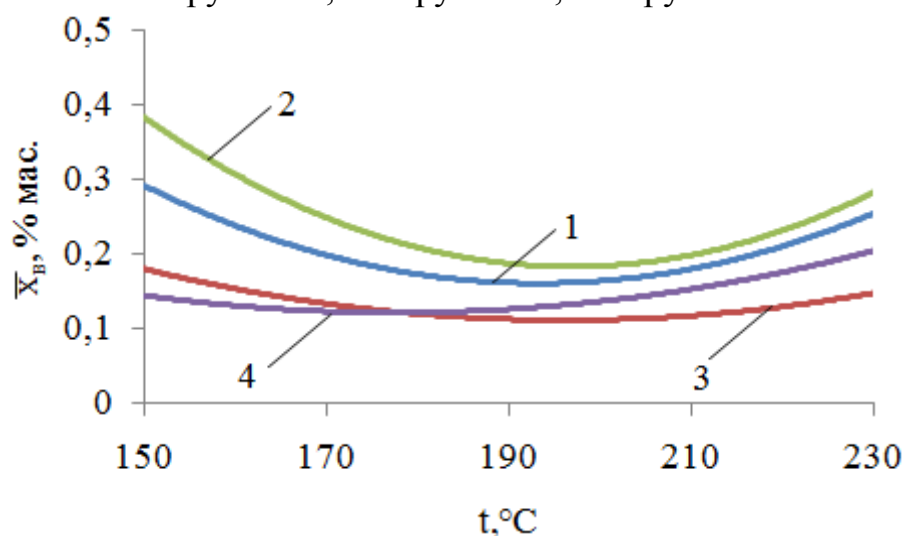


Рис. 5.21. Залежність $\bar{x}_b$ мастила від значення t для ПВТ: 1 – група №1;
2 – група №2; 3 – група №3; 4 – група №4

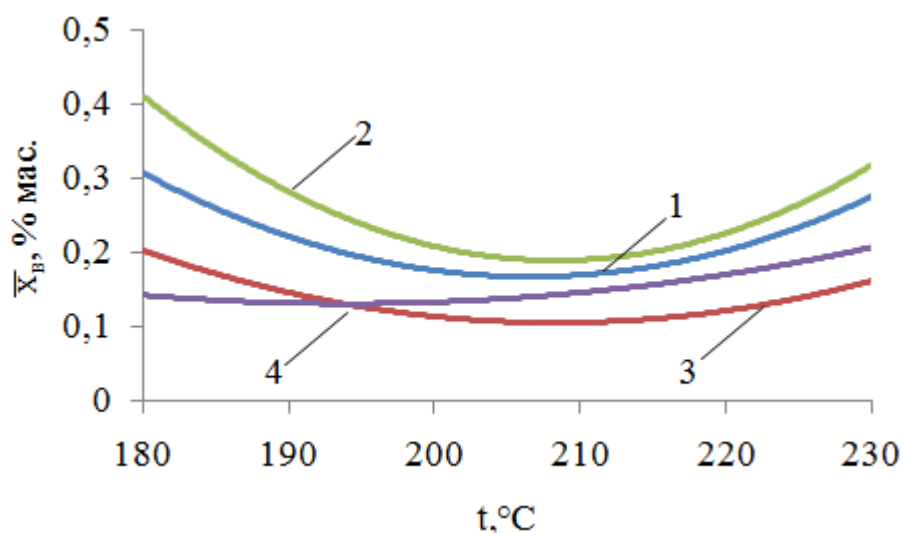


Рис. 5.22. Залежність $\bar{x}_B$ мастила від значення t для ПП: 1 – група №1; 2 – група № 2; 3 – група №3; 4 – група №4

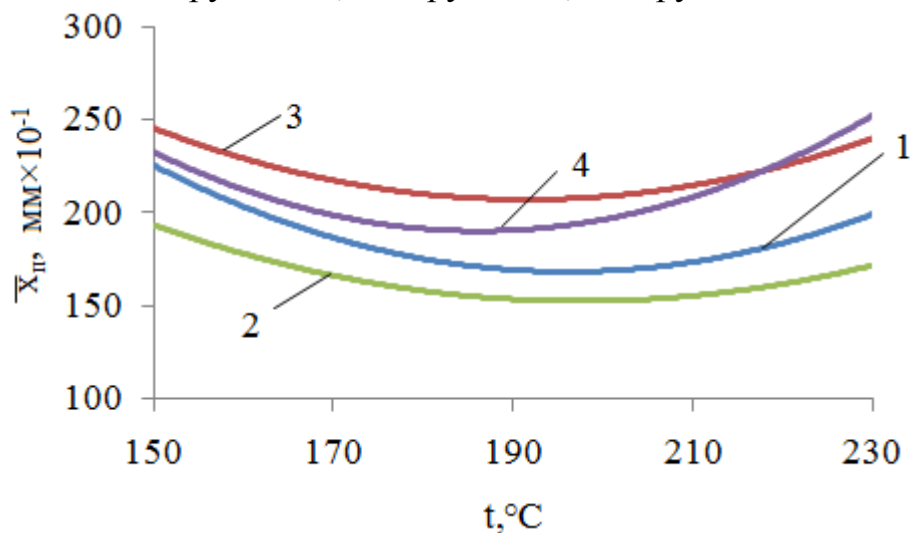


Рис. 5.23. Залежність $\bar{x}_n$ ПМ від значення t для ППТ: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

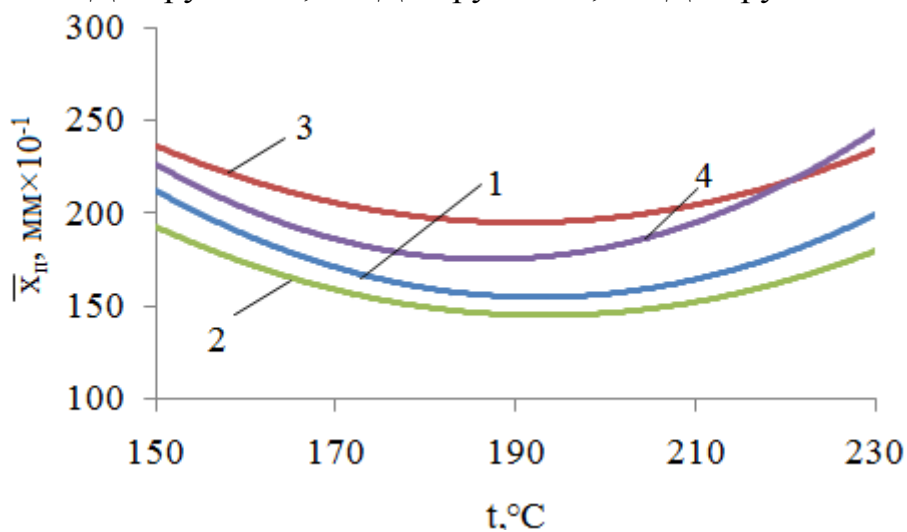


Рис. 5.24. Залежність $\bar{x}_n$ ПМ від значення t для ПВТ: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

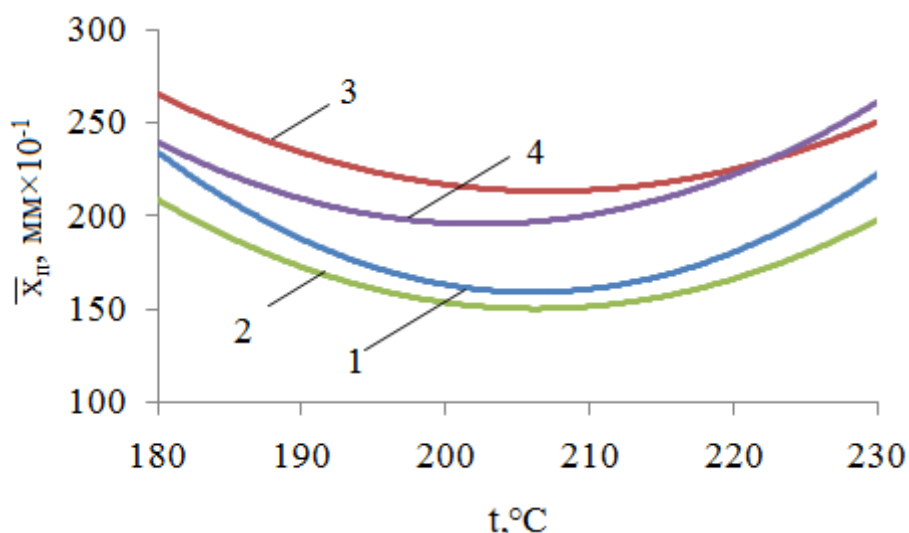


Рис. 5.25. Залежність $\bar{x}_п$ ПМ від значення t для ПП: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

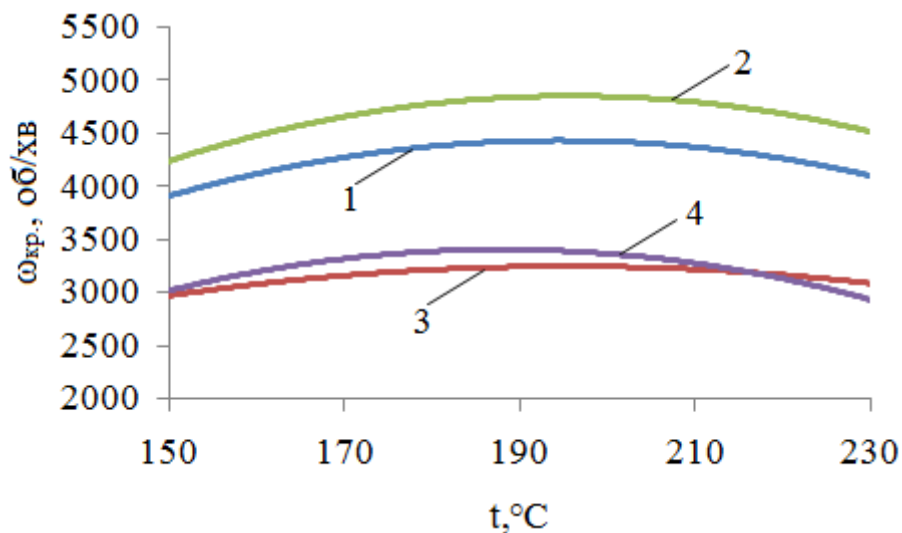


Рис. 5.26. Залежність $\omega_{кр}$ ПМ від значення t для ПТ: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

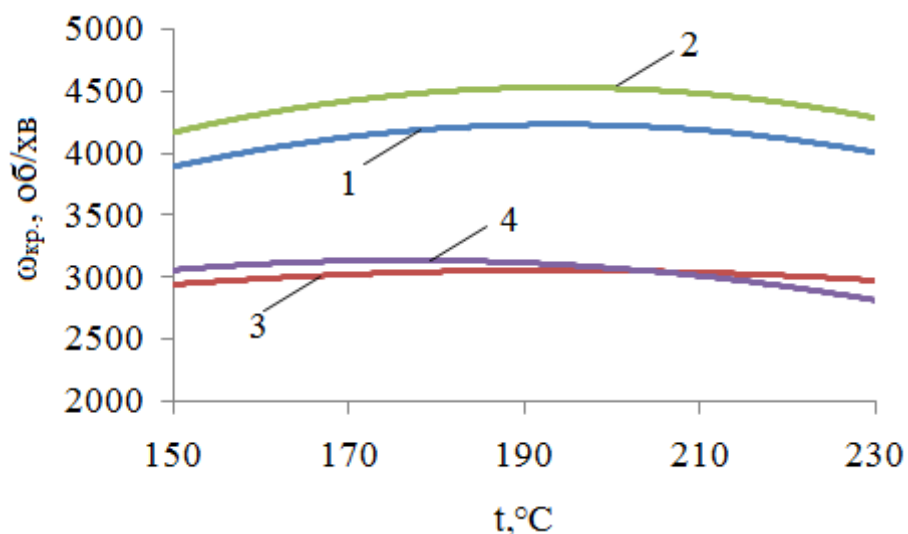


Рис. 5.27. Залежність $\omega_{кр}$ ПМ від значення t для ПВТ: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

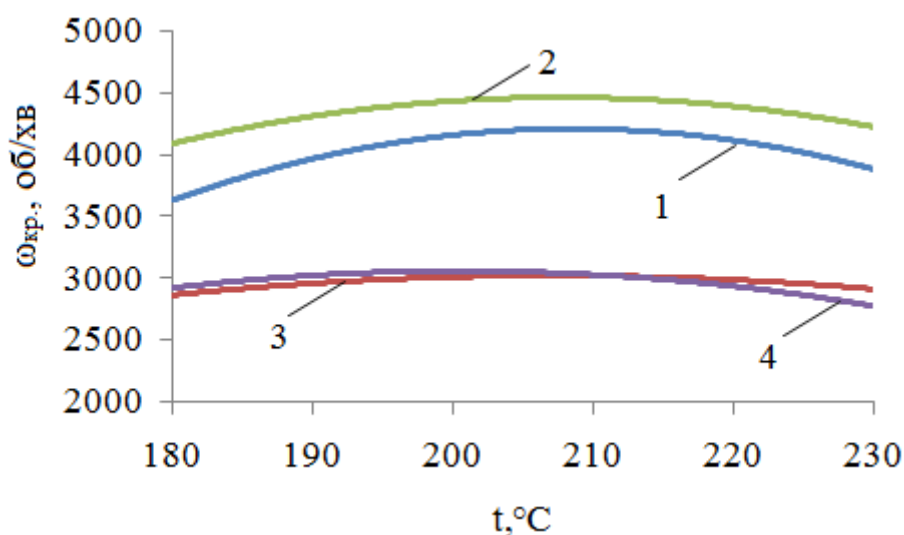


Рис. 5.28. Залежність $\omega_{кр}$ ПМ від значення t для ПП: 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

Так, для ПМ, з ПНТ, величина показника $\overline{x_{кс}}$ зменшується до значень 3,56-5,74 % мас., величина показника $\overline{x_v}$ зменшується до значень 0,08-0,16 % мас., величина показника $\overline{x_{п}}$ зменшується до значень 138-195 мм×10⁻¹, величина показника $\omega_{кр}$ збільшується до значень 3230-5100 об/хв.

Для ПМ з ПВТ величина показника $\overline{x_{кс}}$ зменшується до значень 3,78-6,95 % мас., величина показника $\overline{x_v}$ зменшується до значень 0,08-0,17 % мас., величина показника $\overline{x_{п}}$ зменшується до значень 149-205 мм×10⁻¹, величина показника $\omega_{кр}$ збільшується до значень 3100-4630 об/хв.

Для ПМ з ПП величина показника $\overline{x_{кс}}$ зменшується до значень 5,06-8,14 % мас., величина показника $\overline{x_v}$ зменшується до значень 0,10-0,17 % мас., величина показника $\overline{x_{п}}$ зменшується до значень 159-212 мм×10⁻¹, величина показника $\omega_{кр}$ збільшується до значень 3190-4520 об/хв.

Результати регресійного аналізу заємозв'язку технологічних параметрів отримання досліджуваних ПМ, наведено у ДОДАТОКУ Е.

Таким чином, зі збільшенням тривалості диспергування ДФ у ДС, з одного боку поліпшується експлуатаційні властивості ПМ, з іншого –

виникають значні витрати енергоносіїв та зниження масового виходу цільового продукту (ПМ), що, безумовно, сприяє підвищенню його собівартості.

В свою чергу, термообробка ПМ при $t > 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ призводить до погіршення колоїдної стабільності, збільшення величини пенетрації та підвищення випаровуваності. Спостерігається погіршення адгезійних властивостей (знижується величина критичної швидкості). Це зумовлено протіканням термодеструктивних процесів у ДС, що сприяє зниженню його в'язкості та зростанню у ньому вмісту низькомолекулярних вуглеводневих компонентів, які завдяки своїй леткості видаляючись з ДС підвищують пожежо- вибухонебезпечність виробництва.

Керуючи наведеними вище технологічними параметрами можна досягти оптимального співвідношення між рівнем експлуатаційних властивостей та собівартістю ПМ, отриманого з вторинної сировини, що безсумнівно буде підвищувати його конкурентоспроможність на ринку нафтопродуктів.

5.2. Технологічні засади отримання ДС для виробництва ПМ.

Як вже відзначалося у РОЗДІЛІ 2, отримання ДС для виробництва ПМ, в залежності від вмісту забруднюючих домішок у ВЗО, може проводитися за спрощеним (див. рис. 5.29) або за глибоким варіантом, котрий може здійснюватися з використанням контактної очистки (див. рис. 5.30), вакуумної дистиляції (див. рис. 5.31). Параметри технологічних режимів описаних нижче схем підготовки ДС встановлені у відповідності до проведених нами лабораторних досліджень.

Так, у випадку, коли ВЗО не містить значної кількості (до 10% мас.) продуктів глибокого окиснення вуглеводнів (смолисто-асфальтенових речовин, органічних кислот), з'єднань сірки, що потрапляють у оливу при її забрудненні органічних сполук з температурою кипіння до $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ (не більше

від 2,0 % мас.) або накопичуються при деструкції присадок (у випадку трансмісійних олив), механічних домішок (не більше від 1,5% мас.) і води (не більше від 1,0% мас.) то до цих олив можна застосовувати спрощену схему підготовки.

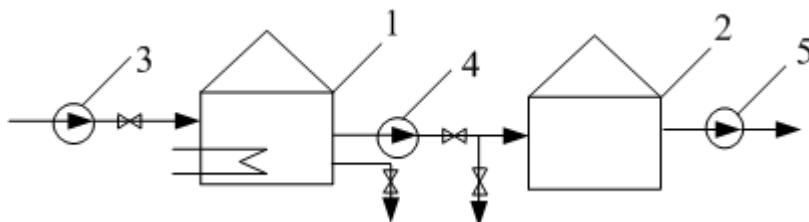


Рис. 5.29. Принципова схема отримання ДС: 1, 2 – ємності відстійники; 3, 4, 5 – насоси

Ця схема може бути реалізованою в апаратах простої конструкції, що представлені ємностями-відстійниками. Так, ВЗО, насосом для сировини (3) подається до відстійної ємності (1), у якій для інтенсифікації процесу видалення забруднюючих домішок передбачено підігрівання оливи до 60-110 °С. Далі у продовж 3-5 годин (за цей час від оливи відокремлюється вода та механічні домішки) перебування оливи у ємності (1), вона насосом (4) виводиться з установки для надходження у процес виробництва пластичних мастил або насосом (4) до ємності (2) для тривалого зберігання. Вихід ДС складає 93-97 % мас. від сировини, що поступає на очищення. Основними побічними продуктами при реалізації цієї технології є стічна вода та механічні домішки. Перша подається до блоку біохімічної очистки і далі може використовуватися у технологічному процесі, другі – у вигляді шламу потрапляють до відстійників і далі використовуються як наповнювач у виробництві будівельних матеріалів.

Ця технологія може використовуватися самостійно, або у складі більш складної системи отримання ДС для виробництва ПМ.

Коли ВЗО мають у своєму складі значну (більше ніж 10 % мас.) кількість продуктів глибокого окиснення вуглеводнів, механічні домішки і

воду, можна використовувати більш складну технологію контактної очистки (див. рис. 5.30).

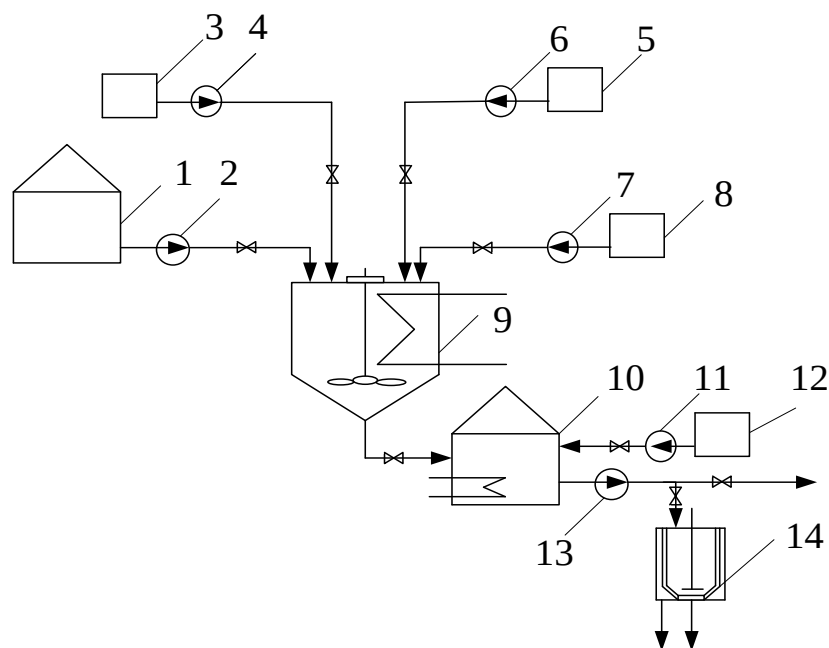


Рис. 5.30. Принципова схема отримання ДС, шляхом контактної очистки ВЗО: 1, 10 – відстійні ємності; 2, 4, 6, 7, 11, 13 – насоси; 3, 5, 8, 12 – ємності для реагентів; 9 – контактор; 14 – центрифуга

ВЗО з відстійної ємності (1), насосом (2) подається у контактор (9), де при температурі 60-80 °С власно і відбувається контактна очистка за рахунок оброблення оливи спеціальними реагентами (92-98 % сірчаною кислотою) у кількості 5-10 % мас. на сировину, які подаються насосом (4) з ємності для реагентів (3). При цьому, відбувається сульфонування ненасичених вуглеводнів, полімеризація з стрімким нарощенням густини й перехід їх у сульфокислоти, котрі набувають розчинності у водній фазі.

При використанні розведеної кислоти вона вводиться у реакційну суміш до тих пір, поки протікає реакція. В середньому, процес видалення небажаних органічних домішок може тривати від 1,5 до 3 год. Після цього в контактор з ємності (5) насосом (6) додається розчин 10 % NaOH для нейтралізації кислих компонентів з подальшою промивкою гарячою водою,

яка подається з ємності (8) насосом (7) в кількості не більше 25% від сировини.

В отриману суміш додається з ємності (12) насосом (11) деемульгатор для руйнування емульсії, що утворилася. У нижній частині ємності (10) збирається вода з розчиненими в ній солями, механічні домішки; у верхній частині – продукти нейтралізації у вигляді піни. Середній шар – це очищена від механічних домішок, води (вміст «сліди») і смолисто-асфальтенових речовин базова олива.

Також, під час очистки може утворюватися суспензія твердих, обвуглених смолисто-асфальтенових речовин у оливi. В цьому випадку, для її розділу, необхідно застосовувати центрифугу (14) (приблизно до 5000 об / хв. протягом 20 хв.), що дозволить видалити з оливи залишкову кількість води і небажані тверді домішки [3]. Наряду з сірчаною кислотою можна використовувати або каустичну соду, або кальциновану соду і тринатрійфосфат. При обробці лугами у оливi утворюються натрієві солі (мила), які розчинні у гарячій воді. Вихід ДС складає 75-85 % мас. від сировини, що поступає на очищення. Основними побічними продуктами при реалізації цієї технології є стічна вода та кислий гудрон. Перша подається до блоку біохімічної очистки і далі може використовуватися у технологічному процесі, другий – використовується для отримання в'язучого матеріалу для дорожнього будівництва.

Після реалізації запропонованої схеми отримують очищену на 98-99 % мас. від продуктів старіння ДС, яка може бути використана при виробництві ПМ з мильною ДФ або у разі зменшення глибини очищення до 90-93 % мас. задля збереження позитивного потенціалу властивостей, її можна використовувати для виробництва ПМ з полімерною ДФ.

При застосуванні у якості ДС олив, що використовуються у компресорах холодильних машин, у схемі попередньої підготовки необхідно передбачити стадію додаткового очищення оливи від специфічного виду забруднення – хладагенту, котрий потрапляє до неї при порушеннях режиму

експлуатації та може викликати корозію металевій поверхні технологічного обладнання [4].

Також, до ефективних способів отримання ДС можна віднести її отримання під вакуумом [5, 6], для реалізації котрої можна використовувати вакуумну колону, але більшу економічну доцільність має застосування тонкошарових випаровувачів, які в залежності від потужності виробництва мають площину випаровування від 0,04 до 80 м² [7].

З огляду на наведене вище, запропонуємо технологію отримання ДС під вакуумом, яка включає у себе блок вакуумної дистиляції та блок розділення отриманих продуктів. За цією схемою ВЗО, може попередньо підготовлюватися за схемами, що наведені на рис. 5.29-5.30, а далі з відстійної ємності (1), насосом (3) подається до тонкошарового випаровувача (2), де у тонкому шарі при кінцевій температурі не вище 350 °С (для запобігання процесу деструкції вуглеводнів) і залишковому тиску до 10-20 мм. рт. ст. власне здійснюється випаровування вуглеводнів.

Спочатку здійснюється випаровування легких вуглеводневих фракцій, що утворилися під час експлуатації оливи, або є забруднюючими домішками. З низу апарату виводиться висококиплячі фракції (сконцентровані смолісто-асфальтенові речовини) потік IV.

Потік IV може бути направлений до виробництва дорожніх та будівельних бітумів для підвищення їх адгезійних властивостей. Видалені вуглеводневі фракції з апарату (2) поступають до конденсатору-охолоджувача повітряного типу (5), де охолоджуються до 90°C а далі до сепаратору (4), де здійснюється розділення рідкої фракції та неконденсованих випарів, які засмоктуються до лінії створення вакууму (потік I).

Рідкі фракції насосом (7) подаються до сепаратору (6), де вони поділяються на підготовлену оливу (потік II) і сконденсовану вологу (потік III). У тих випадках, коли у оливах присутня велика кількість легких фракцій, для більш чіткого розділу рідких продуктів можна використовувати

мембранне [8, 9] або колонне [10] обладнання, але це значно збільшить виробничі затрати. Тому практичніше організувати централізовану установку з переробки значного асортименту ВЗО. Це дозволить шляхом компаундування підтримувати склад сировини для переробки, оптимальний для уникнення застосування високо вартісного обладнання та складних технологічних стадій.

Результати виконаних нами дослідів щодо отримання ДС під вакуумом у лабораторних умовах з використанням тонкошарового випаровувача наведено у табл. 5.1.

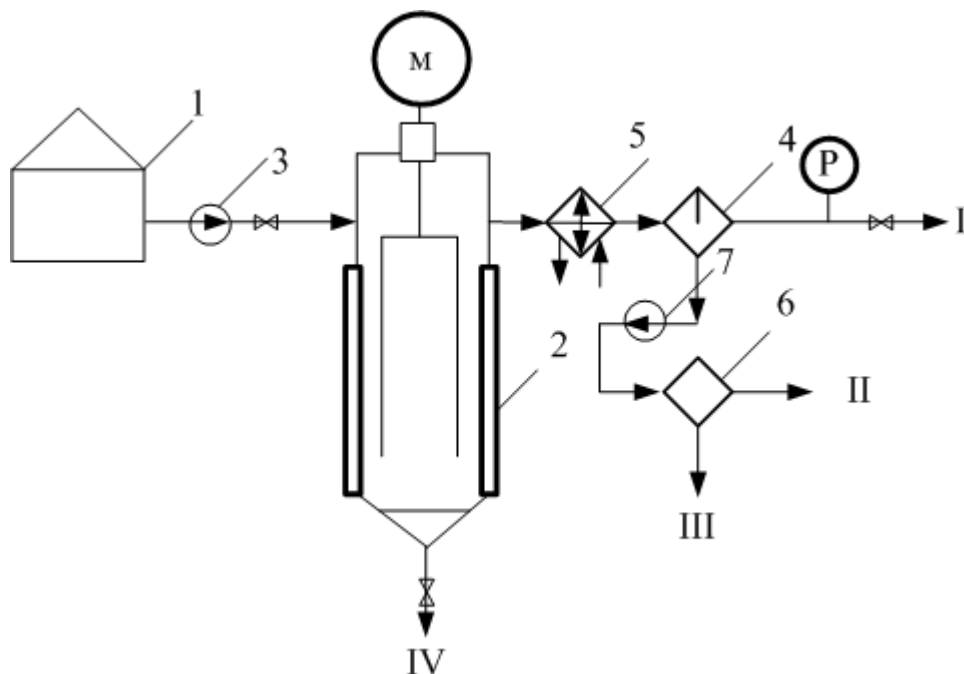


Рис. 5.31. Принципова схема отримання ДС під вакуумом:

1 – відстійна ємність; 3, 7 – насоси; 2 – тонкошаровий випаровувач;
4-сепаратор; 5 – конденсатор-охолоджувач; 6 – ємність

За допомогою комп'ютерної фотоелектричної установки МФС-7, було визначено, що в ДС групи №1 та №2 зменшилась концентрація активних елементів (Са, Р, S) присадок у середньому на 60,0-85,0 % відносно початкового значення. Отже відбулася втрата початкового потенціалу

присадки (див. РОЗДІЛ 3), який при виробництві ПМ необхідно поповнити за рахунок вводу їх додаткової кількості.

Таблиця 5.1

Результати підготовки ДС під вакуумом

Найменування показника	Група ДС			
	№1	№2	№3	№4
Залишковий тиск, мм. рт. ст.	10			
Вихід ДС, %, (за об'ємом)	85,0	92,0	97,0	95,0
Середня температура кінця кипіння, °С	489	467	455	444

З метою дослідження можливості застосування у виробництві ПМ, ДС отриманих під вакуумом, в них були визначені деякі середні значення фізико-хімічних показників якості, які порівнювалися з показниками дистилятної оливи селективного очищення марки І-40А (див. табл. 5.2). Дана індустріальна олива широко застосовується в якості ДС при виробництві олив і ПМ.

Таблиця 5.2

Результати визначення фізико-хімічних показників якості

Найменування показника	Група ДС				І-40А
	№1	№2	№3	№4	
В'язкість кінематична при 40 °С, мм ² /с	70	95	44	61	61-75
Корозійний вплив на метали (мідь, сталь)	Витримує				
Зольність, % (мас.)	0,008	0,01	0,005		
Температура застигання, °С	-26	-22	-13	-13	-15
Температура спалаху, °С	226	215	212	204	200

Аналізуючи отримані дані, відзначимо, що проби ДС груп №1 та №2 за усіма фізико-хімічними показниками якості значно перевищують значення для оливи І-40А [11]. Більш високі значення зольності можна пояснити наявністю у складі ДС певної кількості присадок.

Отримані проби ДС мають нижче значення в'язкості у порівнянні з початковими значеннями, що пов'язане з видаленням з об'єму ДС смолисто-асфальтенових речовин та деструкцією присадки, яка може бути представлена поліізобутиленом, поліметакрилатом, поліалкілстіролом тощо. Також слід відзначити, що підготовлені під вакуумом ДС мають дещо більші значення температури спалаху, що пов'язано з видаленням легких вуглеводневих фракцій.

Таким чином, проведені дослідження показали, що отримані під вакуумом проби ДС, як і індустріальна олива І-40, можуть бути застосовані при виробництві ПМ, але ця технологія є більш затратною, у порівнянні, з простим відстоюванням. Це зумовлено, насамперед, втратою позитивного потенціалу присадок і продуктів старіння вуглеводнів, які також можна розглядати у якості присадок (див. РОЗДІЛ 3). В наслідок цього, на теперішній час, вакуумну дистиляцію не можливо розглядати, як основну технологію отримання ДС для виробництва ПМ.

У випадках, коли в процесі отримання ДС ПМ, доцільно отримувати певну кількість інших фракцій, що знаходять широке застосування у різних галузях промисловості, можна поєднувати вакуумну переробку з переробкою при атмосферному тиску (див. рис. 5.32) [2, 12].

Розглядаючи наведену вище схему, відзначимо, що ВЗО, яка надходить на переробку, піддається попередній підготовці для видалення механічних домішок і води, які утруднюють, а в деяких випадках унеможливають її переробку. Також, перед попередньою підготовкою, з метою вимивання залишків присадок і, як наслідок, зниження зольності готових продуктів, оливи можуть попередньо піддаватися промиванню водою.

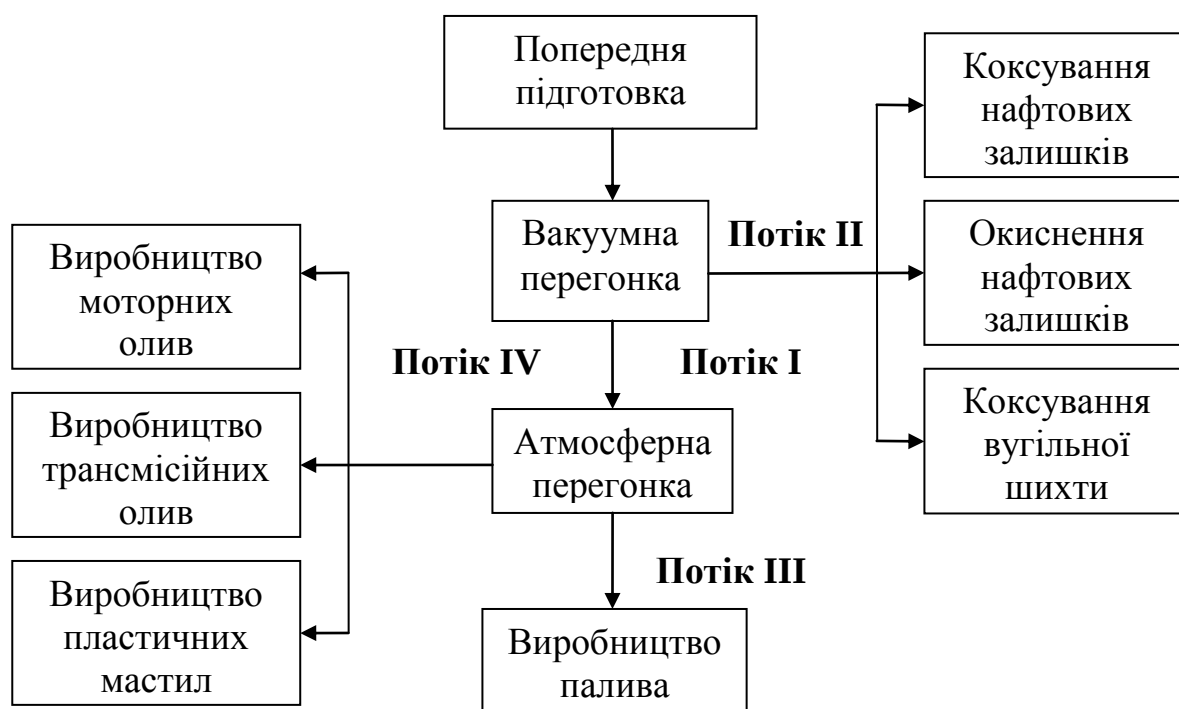


Рис. 5.32. Схема отримання ДС

Підготовлена олива спрямовується одразу на атмосферну перегонку, або, в разі необхідності, попередньо піддається вакуумній перегонці, де з неї отримують два потоки: I і II. Потік I являє собою фракцію, котра википає при температурі до 400 °С, яка в своєму складі містить паливні фракції, котрі потрапляють в оливу при експлуатації техніки. Якщо необхідно отримувати за фракційним складом більш висококиплячі продукти, то потік I може відбиратися не до 400 °С, а до температури 450 °С або 470 °С.

Потік II - це фракція, яка википає при температурі понад 400 °С, що у своєму складі містить смолісто-асфальтенові речовини. Надалі ця фракція є цінною сировиною для процесів отримання нафтового коксу, окислення нафтових залишків з отриманням дорожніх і будівельних бітумів, а також для коксування вугільної шихти. Причому, використання потоку II разом з мазутом та гудроном при коксуванні вугільної шихти пов'язано, насамперед, з проблемами коксохімічної промисловості України, що зумовлені недостатніми запасами добре спікливого кам'яного вугілля марок «К» і «Ж»,

які застосовуються у виробництві доменного коксу [13]. Тому виникає необхідність розширення сировинної бази коксування за рахунок використання вугілля з низькою спікливістю і застосуванням у вугільній шихті спікливих добавок. Отже, потік II, завдяки показнику коксівності (від 8,6 до 10 %) може виступати сполучною добавкою, що дозволяє збільшити процентний вміст в шихті дешевого, слабоспікного вугілля при збереженні заданих властивостей коксу.

Потік I подається на атмосферну перегонку, де розділяється на два потоки: потік III – фракція, що википає до температури 360 ° С; потік IV – фракція, котра википає при температурах 360-400 °С. Надалі потік III може бути використаний при виробництві (компаундування) різних видів палива (пічного, моторного тощо).

Потік IV є базовим компонентом, в який додаються різні групи присадок у виробництві моторних і трансмісійних олив. Також цей потік можна використовувати, у якості ДС, при виробництві ПМ.

Поряд з наведеною вище схемою отримання ДС, можна запропонувати схему, що базується на використанні технології легкого термічного крекінгу [14], яка може бути реалізована за схемою, що наведена на рис. 5.33.

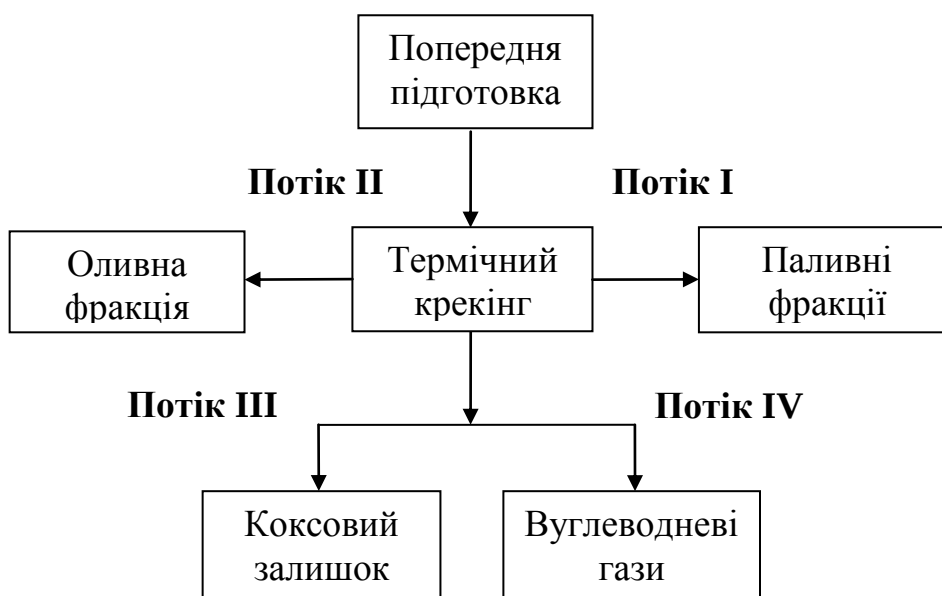


Рис. 5.33. Схема отримання ДС з використанням термічного крекінгу

Запропонована схема дозволяє отримувати у якості цільового компоненту оливну фракцію $>360^{\circ}\text{C}$ (Потік II) та супутні продукти у вигляді вуглеводневих газів $\text{C}_2\text{-C}_4$ (Потік IV), паливної фракції з температурою початку кипіння пк. -360°C (Потік I) та коксового залишку (Потік III).

Шляхом реалізації схеми комплексної переробки ВЗО (див. рис. 5.32) на прикладі моторних та трансмесійних змащувальних олив (група ДС №1 та №2), нами були визначені показники якості (див. табл. 5.3), які дозволяють оцінити придатність кожного потоку як сировини для того чи іншого технологічного процесу.

Таблиця 5.3

Результати лабораторних досліджень

Найменування показників	Потік					
	II		III		IV	
Група базової оливи	№1	№2	№1	№2	№1	№2
Потенційний вихід, % (об.)	37,50	29,8	6,20	7,9	54,30	60,1
Зольність, % (мас.)	1,0	1,8	—	—	—	—
Масова доля сірки, % (мас.)	1,47	2,0	—	—	—	—
Коксівність, % (мас.)	10	8,6	—	—	—	—
Фракційний склад, % (об.):						
- бензинова фракція	—	—	2,49	2,90	—	—
- керосинова фракція	—	—	1,22	1,50	—	—
- дизельна фракція	—	—	2,49	3,50	—	—
Кінематична в'язкість при 100°C , $\text{мм}^2/\text{с}$	—	—	—	—	4,5	10,3
Індекс в'язкості, од.	—	—	—	—	118	106
Наявність водорозчинних кислот та лугів	Відсутні					

За результатами проведених досліджень видно, що потік II за усіма перевіреними показниками придатний для виробництва нафтового коксу [15, 16]. А отриманий з такої сировини бітум буде володіти рядом позитивних

властивостей: мати невисокі значення пенетрації, інтервалу пластичності і досить високі значення температури крихкості і когезії [17, 18]. Як спіклива добавка в шихту для коксування цей потік буде ще й обумовлювати меншу зольність і масову частку сірки готового коксу. Потік III є побічним продуктом і цілком може бути використаний як компонент моторного та пічного палива.

Потік IV за наведеними показниками якості, особливо індексу в'язкості, цілком може виступати в якості базової оливи при виробництві моторних і трансмісійних товарних олив. Цей потік також може направлятися на виробництво ПМ, де він знайде своє застосування у якості ДС [11, 14, 19].

Позитивним моментом при реалізації схем, що наведені на рис. 5.32-5.33 є те що, разом з цільовим компонентом – ДС, можна отримувати цілий спектр цінної супутньої продукції. Негативним – те, що отримане ДС буде характеризуватися меншою величиною кінематичною в'язкості (у середньому на 35-60 %) та величиною смолисто-асфальтенових речовин (на 50-80 %), у порівнянні з ДС, яка пройшла тільки очищення від механічних домішок та води. А це, у свою чергу, зумовлює необхідність збільшення концентрації ДФ і присадок, які необхідно додавати у таке ДС, для отримання ПМ з певним рівнем експлуатаційних властивостей.

Втрати при реалізації пропонованої схеми отримання ДС, складають 2,0-2,5 % мас.

Відмітимо, що технологію легкого термічного крекінгу ВЗО можна використовувати для отримання ДС для виробництва ПМ. Але слід зауважити, що для реалізації цієї технології, з огляду на в'язкість вихідної оливи, підходять лише моторні та трансмісійні ВЗО. Після переробки індустріальних і гідравлічних ВЗО можна отримати ДС, що будуть мати значення кінематичної в'язкості при 40 °С значно менше, ніж у індустріальної оливи І-40, а отримані на їх базі ПМ будуть характеризуватися низькою колоїдною стабільністю.

При аналізі застосовуваних на часі технологій термічного крекінгу ВЗО стає очевидним, що існуючий підхід до їх переробки не дозволяє отримати в якості цільового продукту ДС, придатне для виробництва високоякісних товарних ПМ. Це пов'язано із застосуванням швидкого нагріву сировини до кінцевої температури і подальшим поділом отриманих продуктів на ректифікаційних колонах, для роботи яких необхідно певне співвідношення об'ємів парової і рідкої фаз. Відомо, що при швидкому перегріві сировини посилюється процес термічного крекінгу, що призводить до отримання більшої кількості газу і паливних фракцій [20].

У зв'язку з цим, для отримання ДС в лабораторних умовах, як наведено у роботі [21, 22], легкому термічному крекінгу при атмосферному тиску і швидкості нагріву сировини, що дорівнює 40-50 °С на хвилину, нами піддавалися моторні та трансмісійні ВЗО (групи ДС №1 та №2). В результаті крекінгу цих олив був отриманий продукт, який представляє собою широку паливно-масляну фракцію (див. табл. 5.4) і побічні продукти – гази розкладання вуглеводнів і продуктів полімеризації і поліконденсації вуглеводнів. Вихід побічних продуктів склав від 4,0 до 5,0 % від об'єму сировини в залежності від групи відпрацьованої оливи.

Таблиця 5.4

Характеристика широкої паливно-оливної фракції

Найменування показника	Група базової оливи	
	№1	№2
Вихід від сировини, % (об.)	95,0	90,0
Густина при 20 °С, кг/м ³	853	869
Температура кінця кипіння, °С	438	445

Отриману широку паливно-оливну фракцію поділяли на більш вузькі фракції з метою виділення окремих видів палива і оливні фракції, для яких в подальшому були визначені основні фізико-хімічні показники, що характеризують можливість їх застосування у якості ДС для виробництва

товарних ПМ (див. табл. 5.5). За наведеними фізико-хімічними показниками одержані оливні фракції можуть бути використані у якості ДС для виробництва ПМ. Як наведено нами у роботі [22], ПМ, отримані на базі цих фракцій, в інтервалі концентрацій полімерної ДФ від 1,0 до 10,0 % мас., характеризуються досить високими значеннями $\omega_{кр.}$: 3600-4900 об/хв. (для ПНТ); 2650-3350 об/хв. (для ПП).

Промислове застосування наведеної технології передбачає необхідність розміщувати первапораційні апарати після реактора термічного крекінгу для поділу отриманої широкої паливно-оливної фракції на вузькіші фракції [8, 9, 23], що знизить виробничі затрати у порівнянні із застосуванням ректифікаційних колон.

Таблиця 5.5

Характеристика отриманих продуктів

Найменування показника	ВЗО	
	Моторні	Трансмесійні
Паливна фракція		
Температура початку кипіння, °С	85	81
Вихід фракції пк-180 °С, % (об.)	9,0	10,4
Вихід фракції 180-240 °С, % (об.)	4,5	5,2
Вихід фракції 240-360° С, % (об.)	20,5	22,5
Оливна фракція		
Вихід фракції >360 °С, % (об.)	65,0	59,3
Густина при 20 °С, кг/м ³	852	867
Кінематична в'язкість при 100 °С, мм ² /с	5,42	9,96
Індекс в'язкості, од.	100	94
Температура спалаху, °С	214	207
Температура застигання, °С	-13	-10

Згідно до роботи [24] на рис. 5.34 наведена принципова схема технології отримання ДС з використанням первапораційного поділу продуктів. ВЗО подається насосом (1) крізь теплообмінник (4), де підігрівається за рахунок тепла до 140-180 °С, що відбирається у продуктів термічного крекінгу, котрі виходять з реактора (2(3)). Підігріта сировина подається в реактор термічного крекінгу (2(3)), де відбувається її нагрівання зі швидкістю 4-5 °С в хвилину до 420-430 °С, при тиску, що дорівнює 0,12-0,15 МПа. Продукти реакції проходять теплообмінник (4), віддаючи надлишкове тепло сировині крекінгу, а потім конденсатор-холодильник (5), де охолоджуються до температури 250-275 °С. Залежно від застосовуваних мембран температура процесу первапорації може протікати при температурах значно нижчих від температури кипіння суміші [25]. У зв'язку з цим в запропонованій схемі встановлюється конденсатор-холодильник (5) перед мембранними апаратами (7).

Охолоджені та сконденсовані продукти, що утворюються в результаті крекінгу, насосом (6) подаються в мембранний апарат (7). У мембранному апараті відбувається первапорація (випаровування через мембрану) суміші паливних фракцій, котрі дифундують крізь стінки мембран, з подальшим виведенням у вигляді парової фази в мембранний апарат (8). Новоутворена в мембранному апараті (7) оливна фракція (потік I) надходить до холодильника-конденсатора (9), в якому конденсується і охолоджується до температури 60°C, і насосом (12) надходить в ємність (15).

У мембранному апараті (8) відбувається відділення дизельної фракції (потік II) від суміші газової і бензинової фракцій, яка дифундує крізь мембрану. Дизельна фракція з мембранного апарату (8) надходить в холодильник-конденсатор (10), в якому конденсується і охолоджується до температури 40 °С, і насосом (13) надходить в ємність (16). З огляду на утворення при термічному крекінгу малої кількості газової і бензинової фракцій їх поділ є економічно недоцільним. Зважаючи на це суміш цих фракцій (лігроїнова фракція, потік III) з мембранного апарату (8) надходить у

холодильник-конденсатор (11), в якому конденсується і охолоджується до температури 30 °С, і насосом (14) надається в ємність (17).

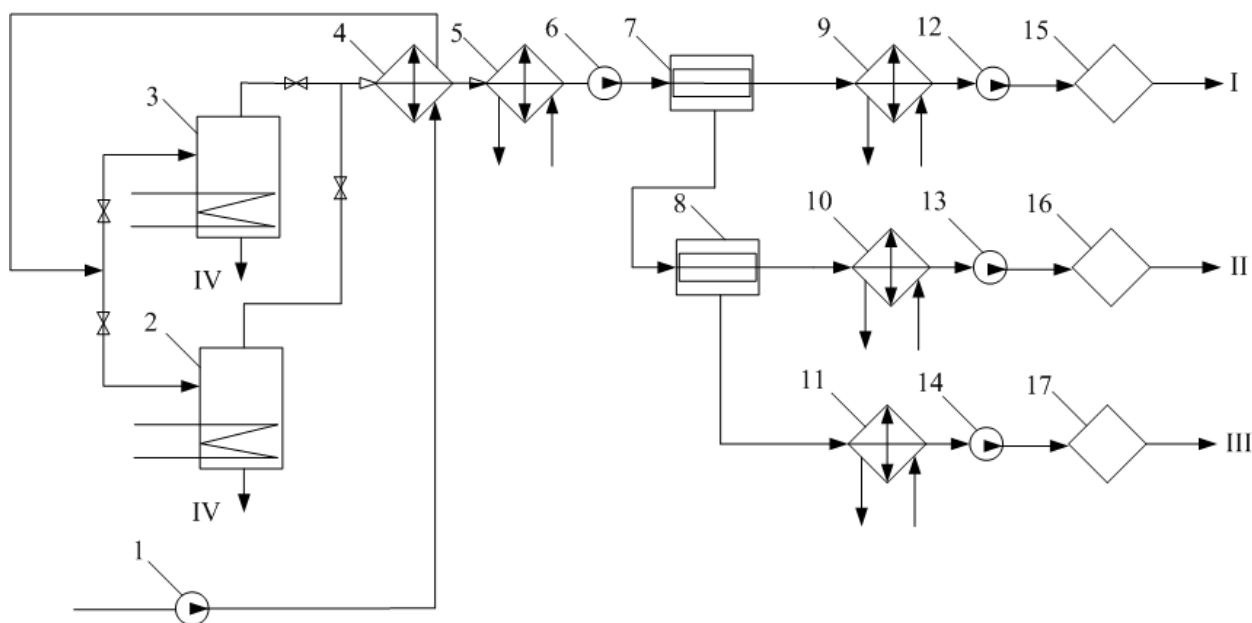


Рис. 5.34. Принцип побудови комбінованої схеми отримання ДС: 1,6,12, 13,14 – насоси; 2,3 – реактори; 4,5,9,10,11 – теплообмінники; 7,8 – апарати мембранного типу; 15, 16, 17 – ємкості; I - оливна фракція (ДС); II - дизельна фракція; III - лігроїнова фракція; IV – залишок

Дана фракція в подальшому може бути використана як компонент котлового палива. Для забезпечення безперервності технологічного процесу в даній схемі передбачено і резервний реактор термічного крекінгу (3), який може працювати як паралельно з реактором (2), так і самостійно при аварійних ситуаціях або при проведенні планових заходів з очищення реактора (2) від коксу (потік IV). Твердий залишок, який утворюється під час цього процесу, на 25-70 % мас. складається з неорганічних речовин, що представлені механічними домішками та металовмісними присадками, містить від 3,0 до 7,0 % мас. сірковмісних сполук та має нижчу теплоту згоряння у межах 3500–6000 кДж/кг. Тому він може використовуватися лише як наповнювач у виробництві будівельних матеріалів [26]. Подача сировини

на реактор (2) або реактор (3), а також витрата потоків контролюється за допомогою вентилів. При реалізації наведеної принципової схеми буде істотно знижуватися собівартість підготовки базових олив за рахунок отримання значної кількості паливних фракцій, які можуть бути використані у технологічному процесі у якості палива.

Сировинну базу для процесу виробництва ПМ можна істотно розширити за рахунок залучення в технологічний процес такого відходу, як нафтовий шлам (НШ). Так, в роботі [27, 28] було запропоновано отримання на його основі оливних фракцій – ДС ПМ, що на нашу думку, є маловивченим і вельми перспективним напрямком. Зважаючи на це, нами у роботі [29], було запропоновано принципову схему переробки НШ, яка складається з кількох послідовних стадій і дозволяє отримати в якості товарного продукту ПМ (див. рис. 5.35).

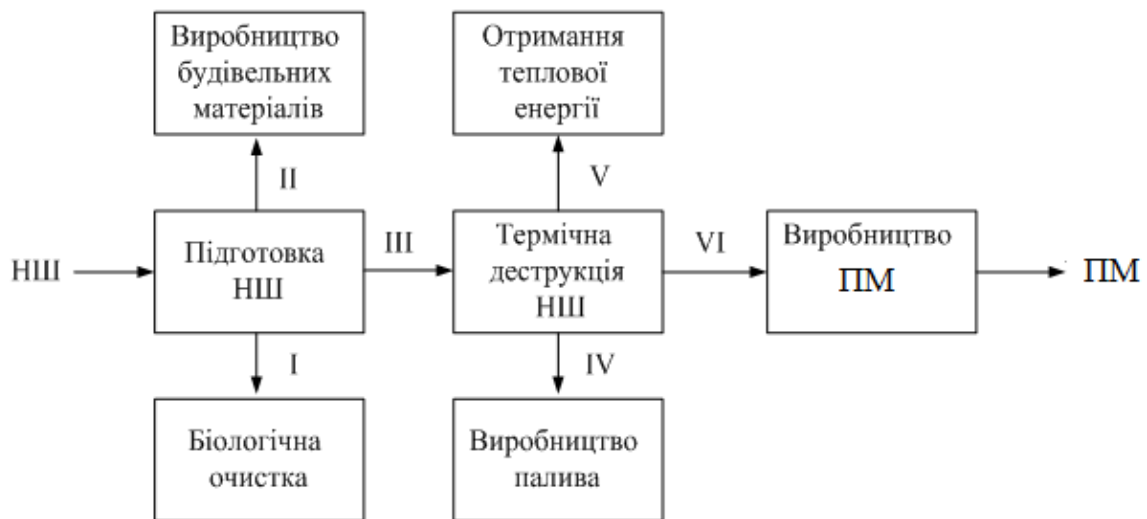


Рис. 5.35. Принципова структурна схема виробництва ПМ

з НШ: I - вода; II – механічні домішки; III – широка вуглеводнева фракція; IV – вуглеводнева фракція (п.к. – 360 °C) ; V – гази деструкції; VI – фракція >360 °C

Першою стадією будь-якої схеми переробки НШ є його поділ у деканторі на воду (потік I), механічні домішки (потік II) і широку вуглеводневу фракцію (потік III). Вода передається на біологічну очистку, після чого може використовуватись для охолодження парів в теплообмінній апаратурі. Виділені механічні домішки, можна використовувати як наповнювач у виробництві будівельних матеріалів різного функціонального призначення.

Широка вуглеводнева фракція, яка становить, в середньому, 25-75 % від сировини, спрямовується на термічну деструкцію в реактори, що працюють при температурі до 450 °C і атмосферному тискові.

У реакторах з неї утворюється до 5 % газів деструкції (потік V), 55-80 % (мас.) вуглеводнева фракція п.к. – 360 °C (потік IV) і 16-40 % (мас.) фракцію > 360 °C (потік VI).

Гази деструкції представлені вуглеводнями $C_1 - C_3$ і можуть бути використані для отримання теплової енергії, необхідної для обслуговування установки. Вуглеводнева фракція п.к. - 360 °C може використовуватися як компонент пічного і котлового палива, зокрема для зменшення в'язкості і зниження температури застигання топкового мазуту.

Фракція, що википає при температурах > 360 °C за величиною кінематичної в'язкості відповідає індустріальній товарній оливі І-40А, тобто значення кінематичної в'язкості, виміряне при 40 °C, знаходиться в межах 50-80 мм²/с. У зв'язку з цим, вона може бути використана в якості ДС для виробництва ПМ.

Проте слід враховувати, що висококипляча фракція, отримана при термічній деструкції вуглеводневої частини НШ, в своєму складі містить ненасичені вуглеводні і смолісто-асфальтенові речовини [30, 31], які з часом починають інтенсивно окислюватися, що зумовлюватиме зміну структури і експлуатаційних властивостей ПМ, отриманого на її основі. Цьому сприяє присутність кисню повітря і дія температури.

Отже, для отримання антифрикційних ПМ цю фракцію необхідно піддати глибокому очищенню від неграничних вуглеводнів і смолисто-асфальтенових речовин, що безсумнівно, призведе до збільшення виробничих витрат, що виникають при реалізації запропонованої схеми.

В цьому випадку економічно доцільно використовувати отриману фракцію без попереднього очищення для виробництва консерваційних ПМ, призначених для захисту від атмосферної корозії техніки, вузлів, агрегатів, зокрема таких, що зберігаються на відкритих майданчиках.

5.3. Промислова технологія отримання двокомпонентних ПМ з вторинної сировини.

Технологія отримання ПМ з вторинної сировини, розглянута нами у роботі [32], є технологічним процесом, який реалізується на спеціальних промислових майданчиках, що мають певне розташування спеціального обладнання, водопостачання та водовідведення, електропостачання, а також забезпечені необхідними засобами пожежогасіння. Дана технологія (див. рис. 5.36) впроваджена на ТОВ «Сєверодонецький АБЗ» та ТОВ «Краснокутський агрошляхбуд» (див. ДОДАТОК Є). Також, слід зауважити, що встановлені нижче технологічні параметри, визначені нами у лабораторних дослідженнях та скореговані при реальній експлуатації установки.

На стадії I відбувається підготовка ДС, ДФ, а так же наповнювачів. Для ВЗО і НШ на даній стадії відбувається відділення води і механічних домішок шляхом нагрівання сировини з подальшим відстоюванням, центрифугуванням або фільтрацією. Також з ВЗО і НШ шляхом попереднього термічного крекінгу з подальшим фракціюванням отриманих продуктів видаляється високо кипляча фракція, яка і буде використовуватися як ДС для виробництва ПМ. Після цих операцій підготовлене ДС надходить в сировинні резервуари (11) і (12).

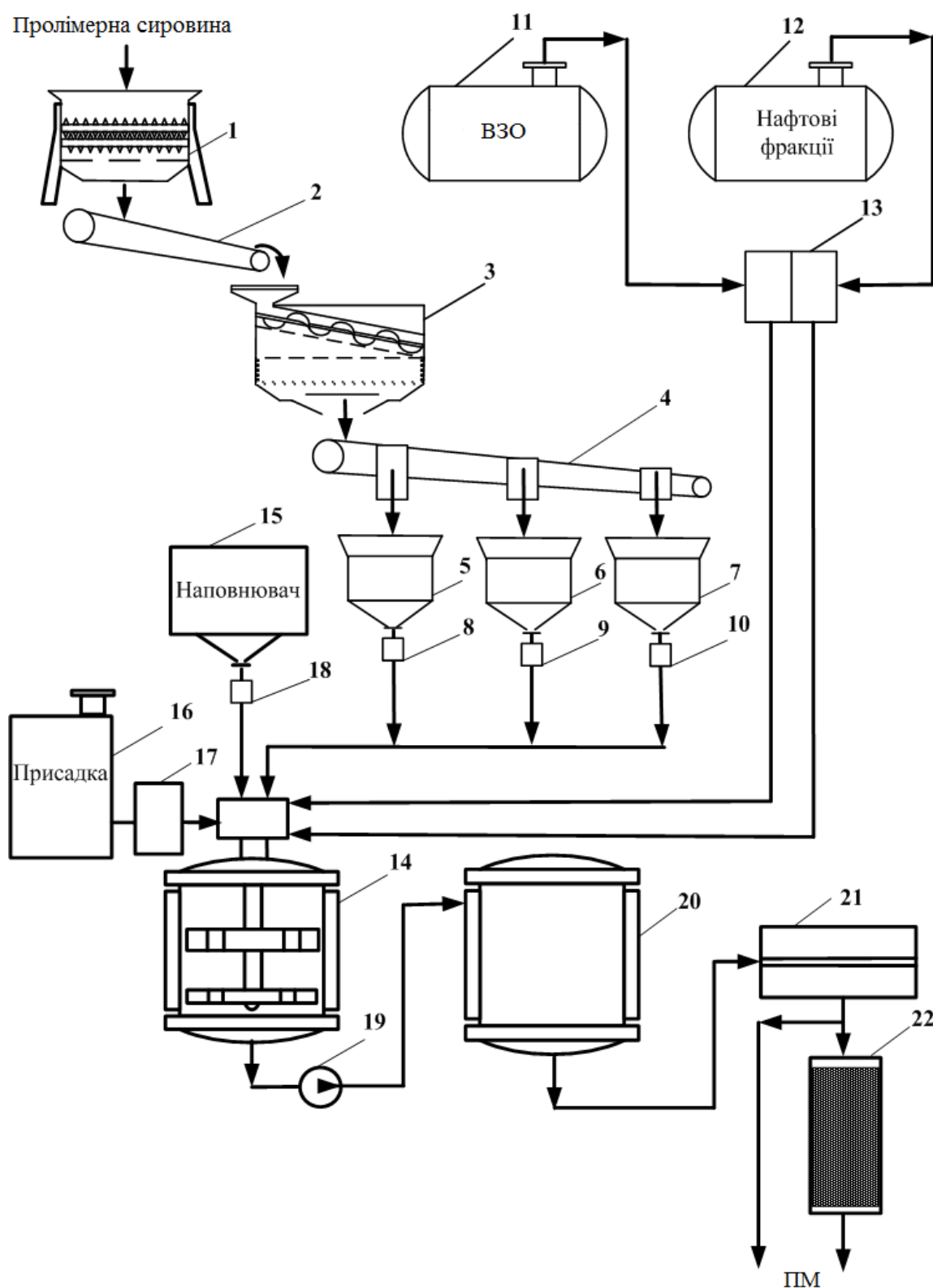


Рис. 5.36. Принципова схема отримання ПМ: 1 – подрібнювач; 2, 4 – стрічкові конвеєри; 3 – апарат для відмивання і просушування полімерних відходів; 5-7, 15 – бункери; 8-10, 18 – дозатори; 11, 12, 16 – резервуари; 13, 17 – дозувальні пристрої; 14 – реактор; 19 – насос; 20 – ємність-холодильник; 21 – гомогенізатор; 22 – фільтр

На даній стадії, з метою отримання однорідної маси, в апараті (1) відбувається подрібнення відсортованої за видами полімерної вторинної сировини до частинок розміром не більше 2×2 мм. Це дозволяє значно скоротити тривалість здійснення подальших стадій, зменшити розміри апаратів, підвищити продуктивність установки за рахунок повноцінного завантаження сировиною, підвищити якість одержуваних ПМ за рахунок однорідності структури. Даний процес здійснюється із застосуванням промислових дробарок, наприклад MD-A, VD-B, MD-C [33] або з використання технології кріоподрібнення.

Далі подрібнені полімери по стрічковому конвеєру (2) надходять в апарат (3), що виконує функцію відмивання від забруднень з подальшим видаленням вологи з полімерів. Подрібнений полімерий матеріал подаються в шнековий апарат для промивання, де здійснюється його попереднє замочування, з подальшим транспортуванням в розділову ванну, де від полімерного матеріалу відокремлюються забруднення. Судячи з проведених нами лабораторних досліджень, забруднення можуть складати у середньому до 10-20% мас від полімерної сировини.

Далі матеріал подається до фільтрпресу, де повністю віджимається волога, яка подається на очисний комплекс а після цього до каналізації. Після чого, подрібнені, очищені від органічних та неорганічних забруднень і зневоднені полімерні матеріали (ДФ), подаються на стрічковий конвеєр (4) і далі в бункери-накопичувачі (5), (6), (7) для різних типів полімерів (ПНТ, ПВТ, ПП). Для поліпшення фізико-хімічних і експлуатаційних властивостей, ПМ, поряд з основними компонентами, можуть містити в своєму складі і різні наповнювачі, які можна вибрати з товарної (сира гума, целюлоза) або вторинної сировини (ВВК або ВЦ).

Додавання подрібненого ВВК внаслідок фізичної взаємодії з ДС покращує реологічні та адгезійні властивості ПМ, стабільність при зберіганні, а також збільшує температурний інтервал їх застосування. Також помітне поліпшення реологічних властивостей і стабільності при зберіганні

спостерігається при додаванні ВЦ. Однак, перед використанням їх в якості наповнювача необхідно провести їх підготовку. Так, ВВК, необхідно подрібнити, видалити металевий корд (використовується магнітне видалення), відмити і просушити, тобто по суті здійснити практично такі ж стадії, що і при підготовці полімерних матеріалів, але із застосуванням більш складного обладнання (виникає необхідність для подрібнення застосовувати більш вартісне обладнання з використанням міцних ножів і коронок або технології кріоподрібнення).

Дещо по-іншому виглядає підготовка ВЦ, тому що в її складі знаходиться клей, від якого для отримання наповнювача необхідно позбутися. В цьому випадку, при постійному перемішування, необхідно здійснити лужне промивання 10 % розчином NaOH попередньо подрібненої ВЦ. Після чого необхідна промивка водою і сушка отриманої целюлози, з подальшим її подрібненням до необхідного розміру (у середньому до розміру 1-5 мкм). На рис. 5.37 наведено знімки ВЦ до та після її проведення усіх технологічних операцій, наведених вище.



а)

б)

в)

Рис. 5.37. Знімок ВЦ: а) до обробки; б) після обробки NaOH;
в) після просушення та подрібнення.

При такому підході необхідно передбачити технологію регенерації відпрацьованого розчину NaOH (наприклад, його концентрування) та

очищення промивної води. Залишкова кількість NaOH у промивній воді, становить до 1,0 % мас.

Для формування структури ПМ, що буде забезпечувати певний рівень експлуатаційних властивостей (див. РОЗДІЛ 3), наповнювач слід вводити у реактор (14) при температурі, що перевищує температуру плавлення полімерної ДФ.

На Стадії II здійснюється подача підготовлених компонентів в реактор (14), їх нагрівання і власне компаундування, за рахунок високошвидкісної лопатевої мішалки, яку обрано нами у РОЗДІЛІ 3. В реактор (14), через змішувач, за допомогою багатопотокового дозуючого пристрою (13) подається підготовлене ДС з резервуара (11) або (12). Сюди ж, в залежності від необхідних характеристик кінцевого продукту, з бункерів (5, 6, 7) через дозатори (8, 9, 10) подається подрібнена полімерна ДФ. У реакторі (14) здійснюється нагрів суміші до 110-150 °С (в залежності від температури плавлення полімерної ДФ) при постійному перемішуванні. Така температура, обумовлена температурою плавлення полімерної ДФ (наприклад, ПНТ та ПВТ). Через 30-120 хв. перемішування в суміш, з бункера (15), через дозатор (18) додають наповнювач, а потім через 30-120 хв. в реакційну суміш з резервуара (16), через дозувальний насос (17) вводять присадку. Після додавання останнього компонента, температуру в реакторі (14) підвищують до 170-200 °С і починається термообробка реакційної суміші, яка триває не менше 120 хв.

Далі здійснюється завершальна стадія III – охолодження отриманої реакційної суміші в ємності-холодильнику (20), і остаточне формування структури ПМ. Процес охолодження, в залежності від необхідних властивостей кінцевого продукту, може здійснюватися протягом ≤ 300 хвилин. За цей час, як було нами встановлено у лабораторних дослідженнях, отриманий продукт набуває властивостей ПМ.

Гомогенізація ПМ відбувається під механічною дією (продавлювання під тиском через отвори розміром 30-50 мкм) у клапанах або гомогенізаторах

з обертовою щілиною. У цьому випадку спостерігається поліпшення його колоїдної стабільності [34]. Далі, якщо необхідно, ПМ може бути піддане фільтруванню в апараті (22).

Використовуючи представлену технологію, шляхом направленого формування певних властивостей за рахунок підбору сировини та варіювання технологічних параметрів, на базі ВЗО з використанням подрібненої вторинної сировини, представленої ПВТ, ПНТ і ПП, можна отримати ПМ, які за своїми властивостями відповідатимуть даним, наведеним у табл. 5.6.

Таблиця 5.6.

Властивості ПМ отриманих з вторинної сировини та
промислових аналогів

Найменування показника	Фактичне значення показників	
	Отримані ПМ	Солідол «Ж-2» [35]
Дисперсійне середовище	ВЗО	Дистилятна фракція або товарна олива
Концентрація дисперсної фази, % мас.	4,0-8,0	-
Відповідність NLGI	00/0/1/2/3	2/3
Температура краплепадіння, °С, не нижче	95-140	90
Пенетрація при 25 °С, мм×10 ⁻¹ , у межах	460-227	300-230
Межа міцності при 50 °С, Па, не нижче	120-190	150
В'язкість ефективна при 0 °С і середньому градієнті швидкості деформації 10 с ⁻¹ , Па·с, не вище	25-200	330
Колоїдна стабільність, %, не вище	3-13	10
Трибологічні характеристики на ЧКМ при (20±5) °С: - показник зносу при постійному навантаженні 196Н, мм, не більше	0,40-0,65	0,65

Отже, порівнюючи отримані нами ПМ з промисловими антифрикційними ПМ зауважемо, що за визначеними показниками якості (див. табл. 5.7), вони відповідають вимогам нормативної документації, що висуваються до антифрикційних ПМ, типу Солідол «Ж-2», фірми «Агрінол» за ТУ У 30802090.001-2000 [35]. Це можна пояснити наступним: ВЗО, як вже зазначалося раніше, у РОЗДІЛІ 3, мають залишковий потенціал антифрикційних та протизносних присадок, що зумовлює їх досить високі змащувальні властивості. Відповідність основних фізико-хімічних показників, отриманих нами ПМ до показників антифрикційних ПМ, типу Солідол «Ж-2», фірми «Агрінол» за ТУ У 30802090.001-2000, також підтверджено протоколом порівняльних випробувань, який наведено у ДОДАТОКУ Є.

Додаючи до реакційної суміші наповнювачі, представлені сировою гумою та целюлозою, а також їх більш дешевими аналогами ВВК і ВЦ, за наведеною технологією, можна отримати ущільнюючі ПМ [36]. Порівняння показників якості отриманих ущільнюючих ПМ з ПМ Арматол-238, яке використовується для герметизації запірних пристроїв гирлового нафтопромислового обладнання (фонтанних арматур, колонних головок, тощо) нафтових і газових родовищ при утриманні в газі менше 25 % (H_2S+CO_2) та температурному діапазоні від $-50\text{ }^{\circ}C$ до $+120\text{ }^{\circ}C$ [34], наведено у табл. 5.7-5.8.

Проведені дослідження показали, що за більшістю визначених фізико-хімічних показників (див. табл. 5.7-5.8) ПМ, що містять до 20 % мас. наповнювачів близькі до ущільнюючих ПМ типу АРМАТОЛ-238, фірми «Агрінол» за ТУ 0254-08-53839702-2006 [35].

За показниками колоїдної стабільності отримані нами ПМ є кращими за АРМАТОЛ-238, що пов'язане з додаванням наповнювачів – сирової гуми, целюлози, ВВК та ВЦ. У цьому випадку між ДС та наповнювачем виникає взаємодія, тобто наповнювач набухає і поліпшує стабільність ПМ. Але при концентрації наповнювачів більше 15 % (мас.) у наповнених ПМ значно

погіршується здатність до нанесення при температурі -7°C , що суттєво обмежує їх застосування.

Таблиця 5.7.

Властивості ПМ наповнених сировою гумою та целюлозою

№ п/п	Найменування показника	Фактичне значення показників		
		Отримані ПМ		АРМАТОЛ- 238 [35]
1.	Дисперсійне середовище	ВЗО		Суміш касторової та синтетичної олив
2.	Концентрація ДФ, % мас.	5,0		-
3.	Наповнювач	Сира гума	Целюлоза	Аеросил
3.	Концентрація наповнювача, % мас.	5,0-20,0		≥ 10
4.	Температура краплепадіння, $^{\circ}\text{C}$, не нижче	105-126	135-155	160
5.	Пенетрація при 25°C , $\text{мм} \times 10^{-1}$, у межах	310-199	260-214	360-300
6.	Водостійкість	Стійка		
8.	Колоїдна стабільність, %	8,4-14,1	1,7-3,7	15
9.	Корозійний вплив на метали	Витримує (сталь)		

Зазначимо, що сира гума, у порівнянні з ВВК дещо гірше проявляє свої властивості наповнювача. Це пов'язано насамперед з тим, що сира гума є не вулканізованим матеріалом, а отже характеризується меншою міцністю та еластичністю, ніж ВВК. Це, у свою чергу, впливає на властивості кінцевого продукту – ПМ. І навпаки, вихідна целюлоза є більш стійкою до різного роду впливів (температури, навантаження, тощо) ніж ВЦ, і очевидно, що зумовлює ліпші властивості ПМ. Але при цьому треба враховувати високий попит на целюлозу у паперовій промисловості, що значно знижує економічну доцільність її використання у якості наповнювача до ПМ.

Таблиця 5.8.

Властивості ПМ наповнених ВВК та ВЦ

№ п/п	Найменування показника	Фактичне значення показників		
		Отримані ПМ		АРМАТОЛ- 238 [35]
1.	Дисперсійне середовище	ВЗО		Суміш касторової та синтетичної олив
2.	Концентрація ДФ, % мас.	5,0		-
3.	Наповнювач	ВВК	ВЦ	Аеросил, графіт
3.	Концентрація наповнювача, % мас.	5,0-20,0		≥ 10
4.	Температура краплепадіння, °С, не нижче	135-215	115-130	160
5.	Пенетрація при 25 °С, мм $\times 10^{-1}$, у межах	125-220	200-230	300-360
6.	Водостійкість	Стійка		
8.	Колоїдна стабільність, %, не вище	1,9-8,0	2,1-10,0	15
9.	Корозійний вплив на метали	Витримує (сталь)		

Стосовно ПМ, отриманих на базі фракції термічної деструкції НШ, зазначимо, що при вмісті у них від 5,0 до 10,0 % ДФ, представленою ПВТ, ПНТ та ПП можна отримати консерваційні ПМ з показниками якості, що близькі до консерваційного ПМ типу ЗЕС і ПВК гарматна фірми «Агрінол» (див. табл. 5.9).

Згідно з результатами наших досліджень в залежності від концентрації полімерної ДФ на базі фракції термічної деструкції НШ можна отримати ПМ, які мають значно ширший температурний діапазон застосування, ніж ПМ ЗЕС та ПВК гарматне, фірми «Агрінол», які застосовуються для захисту від корозії грозозахисних тросів і арматури високовольтних ліній

електропередач усіх класів напруги, а також різних машин, механізмів та інших металевих виробів з чорних і кольорових металів в умовах експлуатації, транспортування і зберігання на відкритих майданчиках [35].

Таблиця 5.9

Властивості ПМ з вторинної сировини та їх
промислових аналогів

№ п/п	Найменування показника	Фактичне значення показників		
		Отримані ПМ	Агринол ЗЕС [35]	ПВК Гарматна [35]
1.	Відповідність класифікації NLGI	0/1/2/3/4/5	1/2	5/6
2.	Температура краплепадіння, °С, не нижче	94-139	105	60
3.	Температура сповзання, °С, не нижче	89-127	-	50
4.	Водостійкість	Стійка		
5.	Корозійний вплив на метали	Витримує (мідь, сталь)		
6.	Пенетрація при 25°C, мм×10 ⁻¹ , у межах	135-360	270-335	90-150
7.	Адгезійні властивості, об/хв.	3900-4950	3800*	3950*

* дані отримані з використанням розробленого нами методу визначення адгезійних властивостей.

Відповідність основних фізико-хімічних показників, отриманих нами ПМ до показників консерваційного ПМ, типу ПВК гарматне, фірми «Агринол» за ГОСТ 19537-83, також підтверджено протоколом порівняльних випробувань, який наведено у ДОДАТОКУ Є.

З огляду на те, що важливими позитивними моментами будь-якої технології виробництва є зменшення навантаження на навколишнє середовище, яке чинять промислові відходи, та розширення сировинної бази технологічного процесу за рахунок використання дешевої сировини, запропонуємо технологію отримання ПМ зі значно більшим залученням вторинної полімерної сировини, ніж наведено вище.

Запропонована технологія (див. рис. 5.38) реалізується за більш спрощеною технологічною схемою, у якій стадію диспергації компонентів з використанням механічної мішалки можна замінити стадією кип'ятіння полімерної ДФ в ДС [37].

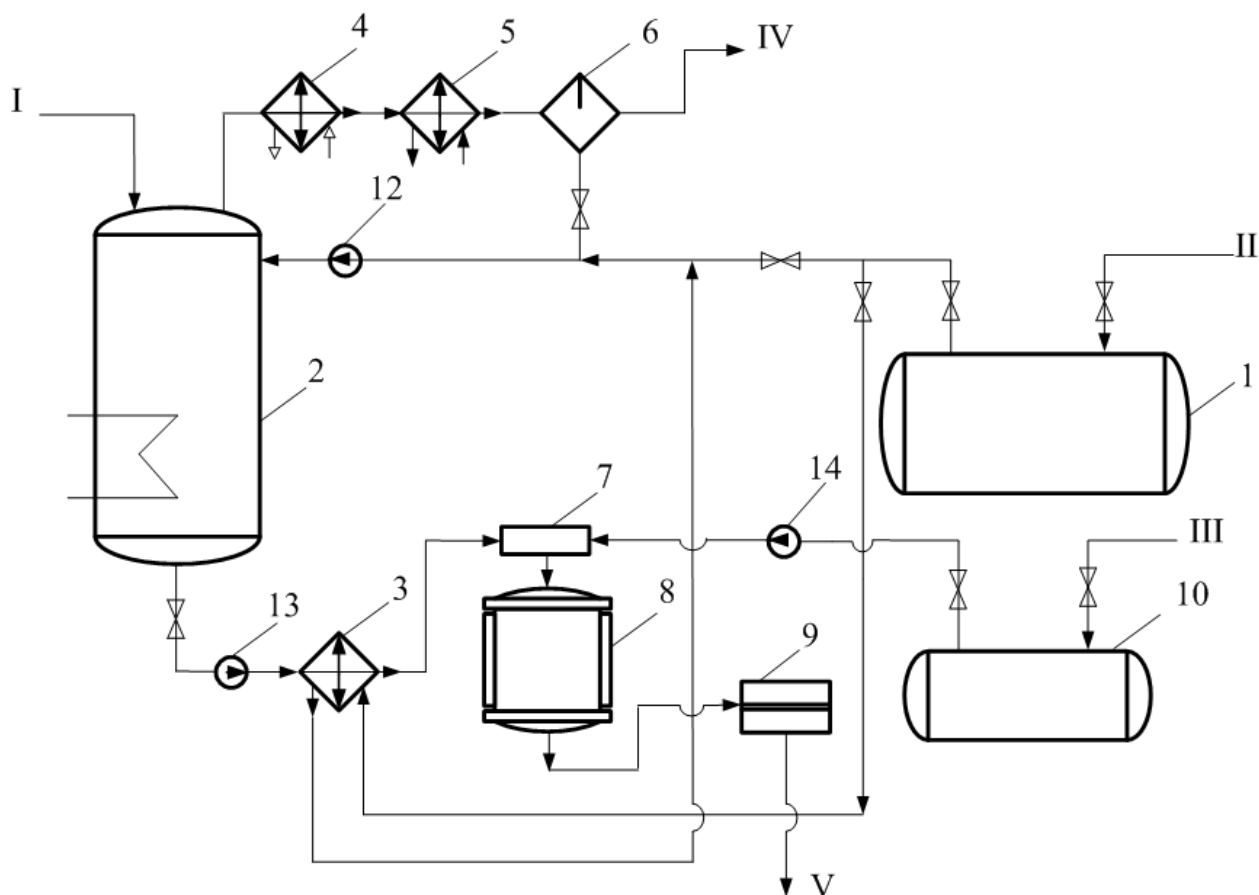


Рис. 5.38. Принципова схема отримання ПМ з вторинної сировини: 1, 10 – ємкості; 2 – реактор; 3, 4, 5 – теплообмінники; 6 – сепаратор; 7 – змішувач; 8 – охолоджувач; 9 – гомогенізатор; I – подрібнений полімер; II – розчинник (ДС); III – антикорозійна присадка; IV – гази деструкції; V – ПМ

При такому підході можна знизити ступінь подрібнення полімерної сировини, що скорочує енергетичні витрати і тривалість попередньої підготовки полімерної ДФ, а також підвищити безпеку виробництва за

рахунок відсутності елементів, що мають значну масу і обертаються з високими швидкостями.

За наведеною схемою, після попереднього, грубого подрібнення полімер (потік I) завантажувався в реактор (2), куди насосом (12) подається підготовлене ДС (потік II) з ємності (1). У реакторі (2), протягом 1800-3600 с проводиться кип'ятіння ДС, у якому дисперговано ДФ (полімер) при температурі 240-270 °С, з видаленням парів, які проходять теплообмінники (4, 5) та потрапляють до сепаратора (6), де газу деструкції (потік IV) відокремлюються від розчинника, який насосом (12) повертається до реактору (2). Газу деструкції, представлені C_1 - C_3 , яких утворюється у кількості 1,0-3,0 % від сировини, спалюються а отримана теплова енергія, використовуються для забезпечення роботи електричного обладнання установки.

З нижньої частини реактора (2), насосом (13), крізь теплообмінник (3) виводяться продукт, який охолоджується за рахунок прокачування крізь нього ДС з ємності (1). При цьому, у теплообміннику (3) відбувається попередній підігрів (до температури 140-160 °С) ДС. За необхідності отриманий продукт змішується з антикорозійною присадкою у пристрої (7). Антикорозійна присадка подається з ємності (10), насосом (14). Далі суміш поступає до охолоджувача 8, де починається формування структури ПМ. Остаточне формування структури ПМ здійснюється у гомогенізаторі (9), де отримана суміш продавлюється під великим тиском крізь отвори діаметром 80-100 мкм. З гомогенізатору (9) виходить готове ПМ (потік V).

Використовуючи дану технологію можна отримати ПМ, які за своїми властивостями не будуть поступатися промисловим аналогам (див. табл. 5.10).

Підсумовуючи наведену вище інформацію зазначимо, що висунуті нами теоретичні положення щодо спрямованого формування властивостей ПМ, отриманих з вторинної сировини (див. РОЗДІЛ 3) підтвердились при проведенні лабораторних досліджень. Про це свідчать отримані нами ПМ, які

за своїми експлуатаційними властивостями перевищують промислові аналоги (Солідол «Ж-2», АРМАТОЛ-238, АГРИНОЛ ЗЕС, ПВК Гарматна), зокрема ті, що виробляються компанією «Агринол», м. Бердянськ, Україна.

Таблиця 5.10

Властивості ПМ з вторинної сировини та промислових аналогів

№ п/п	Найменування показника	Фактичне значення показників		
		Отримані ПМ	Агринол ЗЕС [35]	ПВК Гарматна [35]
1.	Співвідношення полімер:олива	1:1-3:1	-	-
2.	Відповідність класифікації NLGI	00/1/2/3/5	1/2	5/6
3.	Температура краплепадіння, °С, не нижче	77-126	105	60
4.	Температура сповзання, °С, не нижче	89-127	-	50
5.	Водостійкість	Стійка		
6.	Водорозчинні кислоти та луги	Відс.	Відс.	Відс.
7.	Корозійний вплив на метали	Витримує (мідь, сталь)		
8.	Пенетрація при 25 °С, мм×10 ⁻¹ , у межах	149-438	270-335	90-150
9.	Адгезійні властивості, об/хв.	2850-6000	3800*	3950*

* дані отримані з використанням розробленого нами методу визначення адгезійних властивостей.

5.4. Промислова технологія отримання однокомпонентних ПМ з вторинної сировини.

Відомо, що одним з найважливіших техніко-економічних показників виробництва, є собівартість кінцевого продукту яка на пряму залежить від витрат на сировину. Отже, з метою зниження затрат на сировину при виробництві ПМ з вторинної сировини, необхідно здійснювати пошук більш

дешевих аналогів основних компонентів ПМ, зокрема їх ДС, що дозволять при забезпеченні необхідного рівня якості кінцевого продукту значно знизити його собівартість.

Основною сировиною для отримання однокомпонентних ПМ може виступати вторинна полімерна сировина, яка піддається контрольованій термічній деструкції [38-43]. Такий, запропонований нами підхід, дозволить отримати побочні продукти у вигляді газу і паливних фракцій та цільовий продукт – вуглеводневу фракцію, яка може бути використана або у якості ДС у виробництві ПМ, або, як самостійне ПМ.

Нами розроблено технологічні засади процесу отримання основного компонента мастила шляхом некаталітичної деструкції вторинної сировини, яка представлена полімерними виробами (ПНТ, ПВТ, ПП та ПС), у реакторі при атмосферному тиску та температурі 280-360 °С (інтервал температур термічної деструкції обраних полімерів) [38, 39, 41, 42].

Особливістю запропонованого нами методу є рівномірне, нагрівання сировини зі швидкістю 40-60 °С/хв. у реакторі періодичної дії. При цьому, з полімерної сировини, що представлена подрібненими виробами з ПНТ, утворюється 75-80 %(мас.) широкої вуглеводневої фракції, 10-15 %(мас.) вуглеводневих газів C_2-C_4 та біля 10 % (мас.) твердого залишку [39]. Далі шляхом фракціювання з широкої вуглеводневої фракції видаляються вузькі фракції, для яких були отримані залежності (див. рис. 5.39-5.40) між такими показниками, як: масовий вихід фракції (m , %), температура краплепадіння ($t_{кр}$, °С) та температура початку кипіння фракцій ($t_{пк}$, °С).

Відмітимо, що діапазон отриманих фракцій обмежувався температурою початку кипіння 320 °С, у зв'язку з тим, що у більш високому діапазоні температур спостерігається інтенсивна деструкція отриманих фракцій, яка значно знижує їх вихід та негативно впливає на показники їхньої якості.

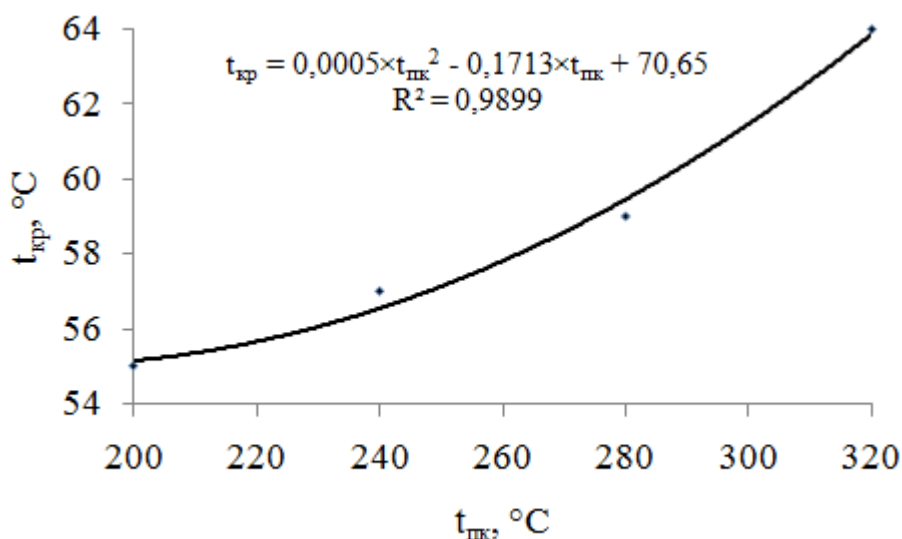


Рис. 5.39. Залежність t_{kp} від значення t_{mk} для вузьких фракцій термічної деструкції

Запропонований нами спосіб буде економічнішим у порівнянні з описаними вище способами, оскільки протікає при менших температурах та має спрощену схему виробництва (див. рис. 5.41).

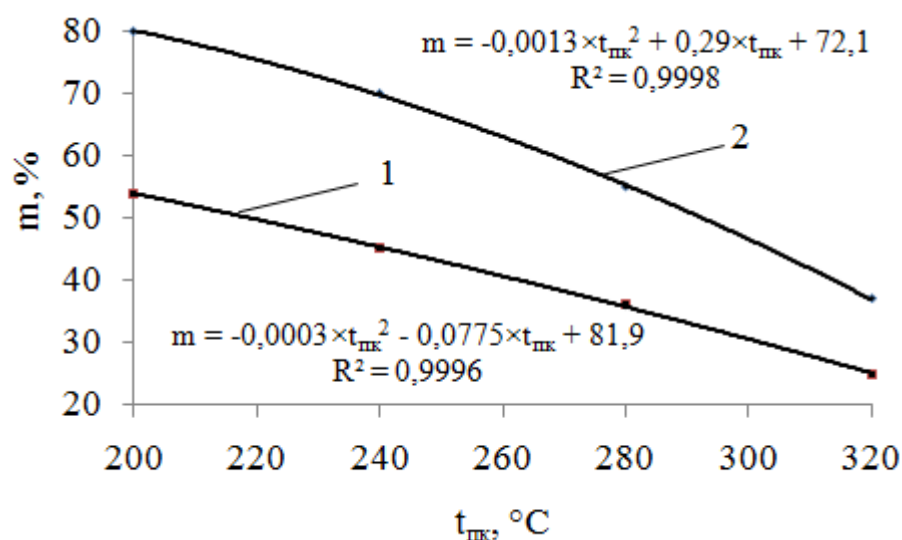


Рис. 5.40. Залежність m від значення t_{mk} : 1- на сировину;
2 - на широку фракцію деструкції

На першому етапі здійснюється підготовка сировини до переробки, власне переробка та термооброблення отриманої фракції для формування

структури продукту. Після фракціонування висококипляча фракція при її подальшому охолодженні та гомогенізації, набуває товарні властивості (див. табл. 5.11) та може бути використана як ПМ.

На цьому етапі також утворюються побічні продукти у вигляді 1,0-4,0 % вуглеводневих газів (C_1-C_3), 45-50 % вуглеводневих фракцій (п.к.-320 °С) та до 10 % твердого залишку.

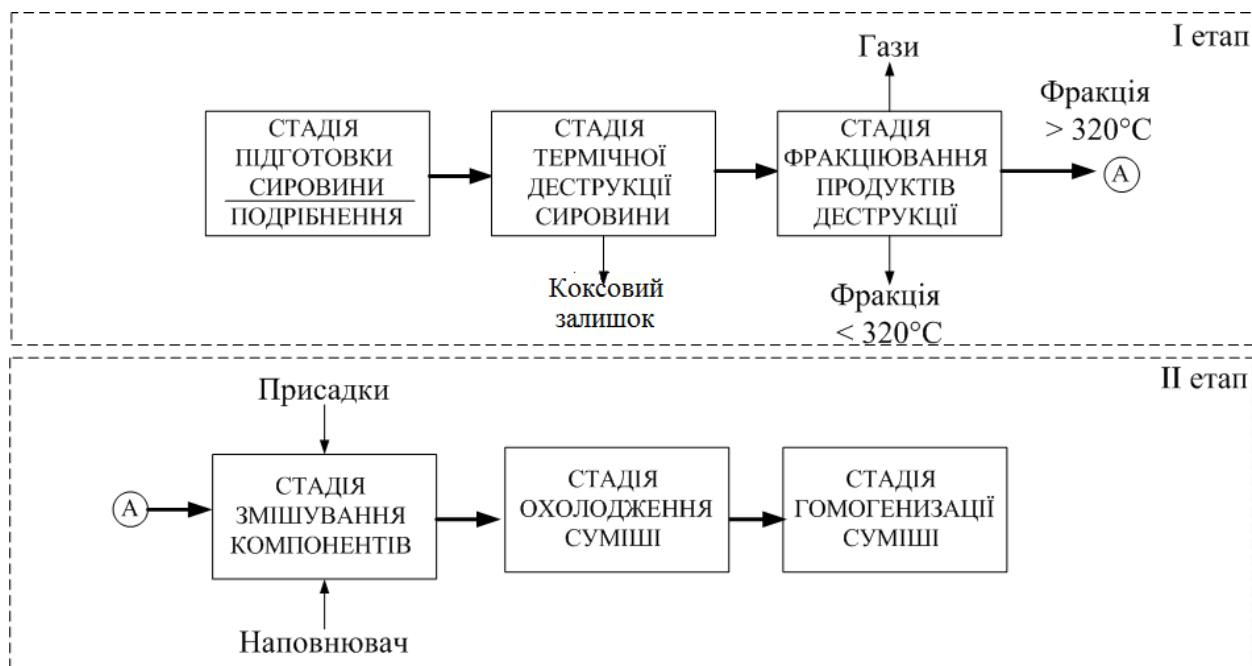


Рис. 5.41. Принципова блок-схема виробництва ПМ з вторинної полімерної сировини

Вуглеводневі гази та вуглеводнева фракція (<320 °С), можуть застосовуватись для отримання теплової енергії, що необхідна для реалізації даної схеми виробництва.

Твердий залишок, який у даному випадку практично повністю складається з органічної частини має зольність 0,002 % мас. та не містить сірковмісних сполук. Завдяки цьому, він може бути використаний у виробництві паливних брикетів для побутових та промислових потреб.

Таблиця 5.11

Властивості однокомпонентних ПМ з вторинної сировини та
промислових аналогів

№ п/п	Найменування показника	Фактичне значення показників		
		Отримана фракція	NYCO 65 VASELINE[39]	ПБК Гарматне[35]
1.	Зовнішній вигляд	Однорідна паста, світло- коричневий колір	Однорідна паста, коричневий колір	Однорідна паста, коричневий колір
2.	Температура краплепадіння, °С, не нижче	56-110	50	60
3.	Температура спалаху, °С, не нижче	270-285	272	270
4.	Кислотне число, мг КОН/г	0,3-0,14	0,13	-
5.	Корозійний вплив на метали, 24 год. при 100 °С	1b		
6.	Пенетрація при 25 °С, мм×10 ⁻¹ , у межах	156-245	150-275	90-150
7.	Водорозчинні кислоти та луги	Відс.	Відс.	Відс.
8.	Адгезійні властивості, об/хв	5000-8000	3700*	3950*

* дані отримані з використанням розробленого нами методу визначення адгезійних властивостей.

Зауважимо, що температурний діапазон отриманих фракцій обмежувався стійкістю полімерів до термічної деструкції. При підвищенні температури початку кипіння фракцій значно знижується їх вихід, але поряд

з тим підвищується температура краплепадіння, а отже і верхня температурна межа їх застосування.

Результати наших досліджень показали, що фракції, отримані шляхом термічної деструкції полімерних відходів, за своїми показниками якості, зокрема за відповідністю класифікації NLGI, можуть бути застосовані у якості ПМ.

Наприклад, вони можуть виступати аналогом ПМ ПВК Гарматне [35], а також NYCO 65 VASELINE (TECHNICAL PETROLATUM (GREASE)) [44].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5.

1. В запропонованих нами технологіях, варіюючи тривалість диспергації дисперсної фази у дисперсійному середовищі та температуру термічної обробки можна реалізувати підхід спрямованого формування властивостей пластичних мастил, отриманих з вторинної сировини. Так, збільшення тривалості диспергування, сприяє поліпшенню їх колоїдної стабільності на 2,45 -7,3 % мас., зменшенню випаровуваності на 0,05-0,25 % мас. і penetрації на $44-75 \text{ мм} \times 10^{-1}$ та суттєво поліпшуються адгезійні властивості на 400-1150 об/хв.). Підвищення температури термічної обробки пластичних мастил з 150 до 210 °С зумовлює поліпшення їх колоїдної стабільності до 3,46-8,14 % мас., зменшення випаровуваності до 0,08-0,17 % мас. і penetрації до $138-212 \text{ мм} \times 10^{-1}$ та суттєвому поліпшенню адгезійних властивостей до 3100-5100 об/хв. При цьому слід зазначити, що разом з поліпшенням деяких властивостей пластичних мастил, при збільшенні описаних вище технологічних параметрів, також збільшуються витрати енергоносіїв та відбувається зменшення їх масового виходу з 0,15 до 1,20 %.

2. Технологія підготовки дисперсійного середовища для виробництва пластичних мастил, в залежності від кількості у ньому забруднень може реалізується з використанням або спрощеної схеми, що включає у себе відстоювання сировини протягом 5 годин при температурі 60-110 °С або більш складної схеми – контактної очистки, вакуумної підготовки та технології легкого термічного крекінгу при атмосферному тиску. Але при застосуванні цих методів отримують 75-97 % мас. очищеної оливи з якої видалено до 50,0-85,0 % початкового потенціалу присадок, що зумовлює необхідність дозованого вводу присадки. Також, виникає необхідність застосування складного обладнання та розробки системи утилізації побічних продуктів, газів, кислого гудрону та твердого залишку, а це, у свою чергу, підвищує собівартість отриманого дисперсійного середовища.

3. Запропоновано технологія отримання пластичних мастил з відпрацьованих змащувальних олив та фракцій, отриманих шляхом їх термічної деструкції, що дозволяє отримати пластичні мастила, з температурою краплепадіння у межах 95-140 °С, penetрація при 25 °С, на рівні $460-227 \text{ мм} \times 10^{-1}$, колоїдною стабільністю 3,0-18,0 % та показником зносу при постійному навантаженні 196Н та $(20 \pm 5) \text{ } ^\circ\text{C}$, на рівні 0,40-0,65 мм. Підвищити якість, зокрема стабільність і адгезійні властивості пластичних мастил, можна за рахунок додаванням наповнювачів (ВВК та ВЦ), які при концентрації 5,0-20,0 % мас., дозволяють отримати пластичні мастила з температурою краплепадіння 115-215 °С, penetрацією при 25 °С, на рівні $125-230 \text{ мм} \times 10^{-1}$, колоїдною стабільністю 1,9-4,9 % і високою водостійкістю.

4. З метою розширення сировинної бази процесу виробництва пластичних мастил з вторинної сировини, у якості дисперсійного середовища можна використовувати фракції термічної деструкції нафтового шламу. При внесенні до цих фракцій 5,0-10 % мас. подрібненої полімерної сировини (ПВТ, ПНТ та ПП), можна отримати пластичні мастила з досить високим рівнем експлуатаційних властивостей: penetрація при 25 °С, складає $135-360 \text{ мм} \times 10^{-1}$, температура краплепадіння 94-139 °С і адгезійні властивості відповідають 3900-4950 об/хв.

5. Запропоновано технологію отримання однокомпонентних пластичних мастил з вторинної полімерної сировини (ПВТ, ПНТ, ПП та ПС), яка не потребує використання дисперсійного середовища – базову оливу. Ця технологія базується на процесі термічної деструкції полімерної сировини, у реакторі періодичної дії при атмосферному тиску та температурі 300-360 °С та дозволяє отримати фракції з температурою початку кипіння 200-320 °С. Після охолодження і гомогенізації ці фракції набувають властивостей (клас NLGI від 3 до 5, температура краплепадіння 56-110 °С, адгезійні властивості від 5000 до 8000 об/хв.), які дозволяють використовувати їх у якості пластичних мастил.

6. Промислове впровадження розробленого нами гнучкого комплексу технологічних прийомів, дозволить з відпрацьованих олив та вторинної полімерної сировини, отримати пластичні мастила різного функціонального призначення, які за своїми властивостями не поступаються таким промисловим аналогам як Солідол «Ж-2», АРМАТОЛ-238, ЗЕС, ПВК гарматна та NYCO 65 VASELINE (TECHNICAL PETROLATUM (GREASE)).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 5.

1. Григоров А.Б. Влияние технологических параметров производства рециклинговых смазок на показатели их качества / А.Б. Григоров // Экология и промышленность. – 2018.-№ 3-4 (56-57). - С. 114-117.
2. Григоров А.Б. Комплексная переработка отработанных моторных масел / А.Б. Григоров // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. – Харьков, 2012. – №05(99). – С. 40–44.
3. Григоров А.Б. Спосіб регенерації відпрацьованих змащувальних олив / А.Б. Григоров, О.И. Зеленский // Тези доповідей VIII науково – технічної конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». – Львів, 2016 – С. 80.
4. Григоров А.Б. Інформативність показників якості компресорних змащувальних олив / А.Б. Григоров, О.В. Богоявленська // Питання хімії та хімічної технології. – 2018. - №1. - 67-71.
5. Григоров А.Б. Вакуумная перегонка как основной метод регенерации гидравлических масел / А.Б. Григоров // Інтегровані технології та енергозбереження. - Харьков, 2012. –№ 1. – С. 81–85.
6. Григоров А.Б. Застосування вакуумної перегонки для отримання дисперсійного середовища пластичних мастил / А.Б. Григоров // УглеХимический журнал. – 2019. - №4. - С.33-37.
7. Офіціальний сайт компанії DV EXPERT. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://dv-expert.org/laboratorное-oborudovanie/rotatsionnyj-isparitel/vta/tonkopljonochnye-ispariteli>
8. Буртная И.А. Мембранное разделение жидких углеводородов / И.А. Буртная, О.О. Гачечиладзе, Л.И. Ружинская // Теоретические и прикладные проблемы сервиса. – 2010. - №1. - С. 8-10.
9. Рудинская Т.А. Альтернативный метод разделения смесей, содержащих углеводороды / Т.А. Рудинская, В.Б. Халил // Вестник

Полоцкого Государственного Университета. Серия В: Промышленность. Прикладные науки. – 2010. -№8. – С. 172-178.

10. Энергоэффективное оборудование разделения и очистки веществ в химической технологии / М. И. Фарахов, А. Г. Лаптев // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. - №5. - С. 152-158.

11. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочник / Под. ред Школьников В.М. – М.: Издательский центр Техинформ. -1999. - 596 с.

12. Григоров А.Б. Новое направление в использовании отработанных смазочных масел / А.Б. Григоров, Д.И. Ершов // Тезисы доклада на международной научной конференции «Micro-CAD». – Харьков, 2012. – С. 225.

13. Grigorov A.B. Organic clinkering additives in coking batch: A review/ A.B. Grigorov, O. I. Zelenskii // Coke and Chemistry. – 2013. – № 56, pp. 248–252.

14. Григоров А.Б. Особливості підбору базового компоненту під час виробництва моторних олив / А.Б Григоров, К.В. Шевченко // Проблеми хімотології . Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів. «Центр учбової літератури», Київ.: – 2017. – С.22-25.

15. Бикбулатова А.М. Этапы становления и развития отечественного производства нефтяного кокса методом замедленного коксования (на примере Ново-Уфимского НПЗ) / А.М.Бикбулатова // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Специальность 02.00.13. – 2002. – 102 с.

16. Замедленное коксование как эффективная технология углубления переработки нефти / Г.И. Шакирзянова, О.Ю. Сладовская, А.Г. Сладовский, А.С. Зимнякова, Н.С. Нигметзянов // Вестник технологического университета. 2017. Т.20, №14. –С. 75-78.

17. Подбор сырья для производства дорожных битумов в Казахстане / Э.Г. Теляшев, И.Р. Хайрудинов, Ю.А. Кутьин, Г.А. Оразова, И.М. Тазабекова // Башкирский химический журнал. - 2008. - Том 15. - № 2. – С. 89-91.

18. Гуреев А.А. Производство нефтяных битумов / А.А. Гуреев, Е.А. Чернышева, А.А. Коновалов, Ю.В. Кожевникова. – М.: Изд. Нефть и газ, 2007. – 102 с.

19. Ангели Е.А. Расширение сырьевой базы для производства минеральных масел / Е.А. Ангели, А.Р. Ханов, Л.А. Насырова, Р.Р. Фасхутдинов // Сетевое издание «Нефтегазовое дело». - 2018. - №4. – С.61-83.

20. Новожилова А.И. Разработка технологии фракционирования продуктов термического крекинга высокомолекулярных органических соединений / А.И. Новожилова, Т. С. Линькова, Д. Н. Земский, С.К. Курлянд // Вестник Казанского технологического университета. - 2015. - Т.18. - №3. – С. 103-106.

21. Григоров А.Б. Технология получения базового компонента пластичных смазок / А.Б. Григоров // УглеХимический журнал. – 2018. - №5. - С.25-30.

22. Григоров А.Б. Получение пластичных смазок путем термической деструкции отработанных масел / А.Б. Григоров // Экология и промышленность. – 2019.-№ 2 (56-57). - С. 70-76.

23. Буртная И.А. Мембранное выделение керосиновой и дизельной фракций из смеси тяжелой нефти и газового конденсата / И.А. Буртная, О.О. Гачечиладзе, Н.В. Шафаренко // Промышленный сервис. – 2012. –№ 1. – С. 2–3.

24. Григоров А. Б. Рациональное использование моторных масел : [монография] / А. Б. Григоров, И. С. Наглюк. - Х. : Точка, 2013. - 178 с.

25. Поляков А.М. Некоторые аспекты первапарационного разделения жидких смесей. Часть 1/ А.М. Поляков // Критические технологии. Мембраны.– 2004. – № 4 (24) С. 29–44.

26. Григоров А.Б. Дослідження коксу, що утворюється під час термічного крекінгу відпрацьованих моторних олив / А.Б. Григоров. О.І. Зеленський // Тези доповідей VII науково –технічної конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». – Львів, 2014 – С. 131.

27. Andrey Grigorov . Oil sludge as source of a valuable carbon raw material / Andrey Grigorov, Aleksey Mardupenko, Irina Sinkevich, Alena Tulskaia // Petroleum & Coal journal. – 2018. - Volume 60. - Issue 3. - pp. 353-357.

28. Andrey Grigorov. Technological processing of oil sludge / A. Grigorov, A. Mardupenko, I. Senkevich, A. Tulakaya // Збірка тези доповідей на XIX наукову молодіжну конференцію «Проблеми та досягнення сучасної хімії». – Одеса, 26-28 квітня 2017 – С. 46.

29. Григоров А.Б. Технологічна переробка нафтового шламу в пластичні мастила / А.Б. Григоров // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2019. - №4. - С.43-48.

30. Нурахмедова А.Ф. Разработка технологии глубокой переработки газоконденсатных остатков/: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.17.07 / Нурахмедова Александра Фаритовна. – Астрахань., 2002. – 169 с.

31. Курочкин А.К. Применение процесса «Висбрекинг - ТЕРМАКАТ» в структуре действующих НПЗ / А.К.Курочкин, К.Н. Козлов, А.В. Курочкин, А.А. Курочкин // «Нефтепереработка и нефтехимия– 2005»: Материалы секции Д VI конгресса нефте-газо-промышленников России «Нефтегазовый комплекс – реальность и перспективы»– Уфа, 2005.– С.70-71.

32. Andrey Grigorov. Technology of recycling waste lubricant greases / Andrey Grigorov, Ivan Nahliuk, Oleg Zelenskii, Natalia Ponomarenko //Petroleum & Coal journal. – 2019. - Volume 61. - Issue 4. - pp. 677-681.

33. Офіційний сайт компанії «Эксимпак-Оборудование». [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://www.eximpack.com>.

34. Фукс И.Г. Состав, свойства и производство пластичных смазок / И.Г. Фукс, С.Б. Шибряев. – М.: Государственная академия нефти и газа им. И. М. Губкина, 1992. – 153 с.

35. Офіціальний сайт компанії «Агринол». [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://agrinol.ua>.

36. Григоров А.Б. Отримання ущільнюючих рециклінгових пластичних мастил / А.Б. Григоров // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". Сер. : Хімія, хімічна технологія та екологія – Харків : НТУ "ХПІ", 2018. – № 35 (1311). – С. 45-48.

37. Пат. №139688, України, МПК8 C10M 119/02. Спосіб переробки поліпропіленових відходів / А.Б.Григоров, А.Г. Тульська; заявник та патентоутримувач Національний технічний університет «ХПІ». Опубліковано 10.01.2020. – Бюл. № 1.

38. Andrey Grigorov/ Production of boiler and furnace fuels from domestic wastes (polyethylene items) / Andrey Grigorov, Aleksey Mardupenko, Irina Sinkevich, Alena Tulskaaya, Oleg Zelenskyi //Petroleum & Coal journal. – 2018.- Volume 60. - Issue 6. - pp. 1149-1153.

39. Отримання захисних мастил шляхом термодеструктивної переробки поліетиленових виробів – твердих побутових відходів / А.Б. Григоров // Тези доповіді на I Міжнародна заочна науково-технічна конференція з сучасних технологій переробки паливних копалин (19-20 квітня 2018 року), м. Харків, Україна, 2018. – С. 36.

40. Andrey Grigorov. Possibility of producing plastic lubricants by thermal destruction of solid domestic wastes / Andrey Grigorov, Oleg Zelenskii, Alexey Sytnik, Ivan Nahliuk //Petroleum & Coal journal. – 2020. - Volume 62. - Issue 1. - pp. 195-199.

41. Пат. №133435 України, МПК8 C10M 175/00. Консерваційне пластичне мастило / А.Б. Григоров; заявник та патентоутримувач Національний технічний університет «ХПІ». Опубліковано 10.04.2019. – Бюл. № 7.

42. Григоров А.Б. Отримання консерваційного мастила з вторинних енергоресурсів / А.Б. Григоров // Збірка тез доповідей, VIII міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», 26-28 квітня, 2017. Дніпро. –2017. – Т.ІІІ. – 88 с. – (С.63).

43. Григоров А.Б. Про технологічну переробку використаної поліетиленової тари /А.Б. Григоров, О.О. Мардупенко, К.В. Шевченко // Збірка тез доповідей учасників XXI міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я». – Харків, 2013. – С. 290.

44.Офіціальний сайт компанії «NYCO». [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://www.nyco-group.com/site/content/uploads/TGNVN65-1E5a.pdf>.

РОЗДІЛ 6. РОЗРОБКА ПРИНЦИПІВ ТА ТЕХНОЛОГІЙ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ПМ З ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ. РОЗРАХУНОК ЕКОНОМІЧНОГО ЕФЕКТУ ВИРОБНИЦТВА ПМ З ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ.

Розробка принципів та технологій утилізації відпрацьованого кінцевого продукту разом з мінімізацією негативного впливу на навколишнє середовище від викидів, які виникають при їх реалізації є суттєвою складовою вирішення проблеми рециклінгу мастильних матеріалів.

Розглядаючи безпосередньо регенерацію відпрацьованих пластичних ПМ слід зауважити, що цей напрямок, в наслідок забруднення ПМ під час їх експлуатації та глибоких хімічних перетворень у хімічному складі є вельми складним та потребує значних виробничих витрат на свою реалізацію. Крім того, після регенерації у отриманий продукт для досягнення певного рівня експлуатаційних властивостей необхідно додавати додаткову кількість ДФ, наповнювача та присадок, що, у свою чергу, сприяє підвищенню собівартості кінцевого товарного продукту – ПМ.

Зважаючи на це, відзначимо, що переробка відпрацьованих ПМ з вторинної сировини у інші продукти, зокрема енергоносії, яка охоплює цілий комплекс технологічних процесів та потребує використання спеціального обладнання є, тим не менш, прогресивнішим підходом до утилізації у порівнянні з регенерацією та похованням на спеціальних полігонах.

Зокрема, цей підхід відповідає «Національній Стратегії управління відходами в Україні до 2030 року» від 8 листопада 2017 р. № 820-р, у котрій йдеться про створення системи управління відходами, включно із запобіганням їх утворення. Національна Стратегія базується на ряді директив з питань управління відходами [1-4], які були прийняті у різні роки та досить успішно застосовуються у країнах ЕС.

Отже, розглядаючи утилізацію відпрацьованих ПМ з вторинної сировини, з огляду на сучасні вітчизняні реалії, нами було запропоновано

комплексний підхід, який спрямовано на отримання додаткової кількості енергоносіїв, що буде сприяти енерго- та ресурснезалежності держави, а також економії природних матеріальних та енергетичних ресурсів.

Враховуючи все, наведене вище, нами запропоновано комплексний підхід до утилізації ПМ після їх використання (див. рис. 6.1).

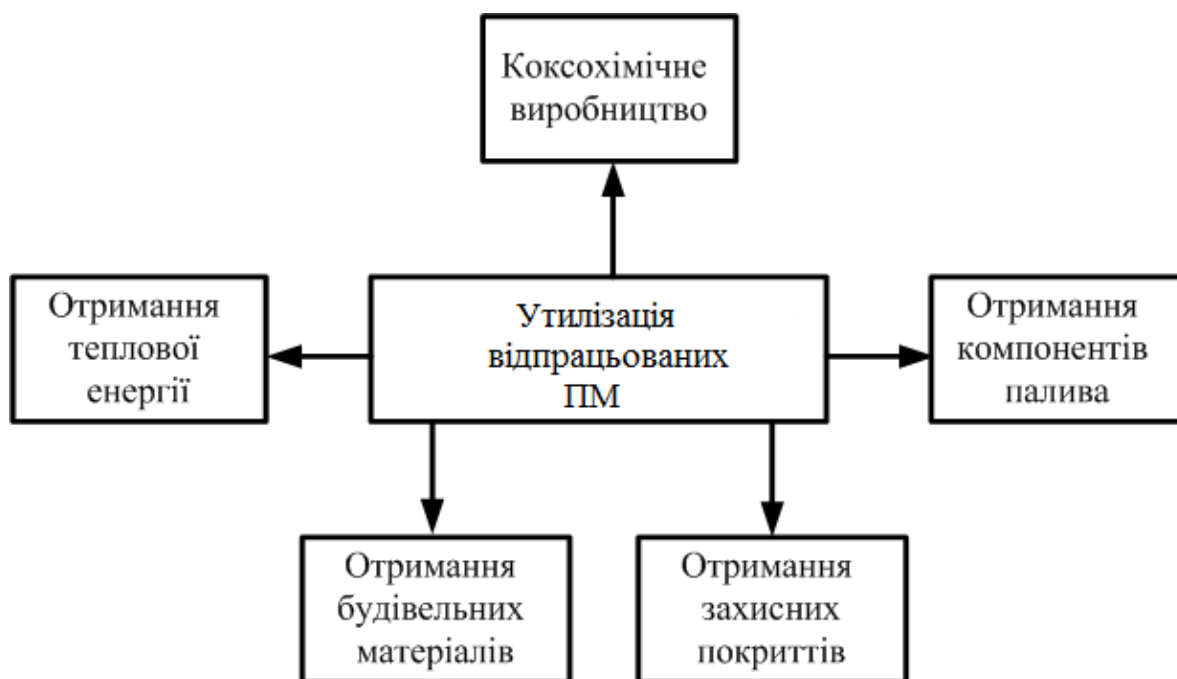


Рис. 6.1. Структурна схема утилізації відпрацьованих ПМ з вторинної сировини

Наведена структурна схема, показує основні напрямки утилізації відпрацьованих ПМ. Вибір конкретного напрямку залежатиме від поточної потреби у тому чи іншому продукті та економічних розрахунків щодо конкретного підприємства, на котрому впроваджуватиметься технологія.

6.1. Отримання теплової енергії.

До числа най простіших способів утилізації відпрацьованих нафтопродуктів, зокрема ПМ з вторинної сировини, відноситься їх

спалювання. Відмітимо, що за проведеними нами лабораторними дослідженнями, середнє значення теплоти згоряння ПМ з вторинної сировини знаходиться у межах від 42,2 до 44,5 МДж/кг, що у свою чергу, є вищою ніж у мазуту – 40,0 МДж/кг [5]. Зважаючи на це, відпрацьовані ПМ можна розглядати, як цінну сировину для отримання теплової енергії.

Усі установки, у яких передбачено використання відпрацьованих ПМ у якості палива, можна поділити на установки, призначені для обігріву промислових приміщень або установки для перетворення теплової енергії на електричну.

Принцип дії перших установок (див. рис. 6.2 а) заснований на спалюванні ПМ (потік I) у топках печей спеціальних конструкцій 1 [5-7], отримане при цьому тепло, витрачається на нагрів теплоносія (потік IV), який у свою чергу насосом 5, подається до теплообмінника 3, який або віддає отримане тепло навколишньому середовищу.

Другі установки (див. рис. 6.2 б) працюють по принципу подачі замість теплоносія холодної води (потік IV), яка випаровується за рахунок тепла, що утворюється при спалюванні ПМ, а отримана водяна пара (потік VI) подається на турбіну 3 для отримання електричної енергії (потік VII).

При реалізації цих схем, як наведено у табл. 6.1, утворюються побічні продукти – зола (потік II), яка представлена мінеральними компонентами MeO та SiO_2 та гази (потік III).

Зола може застосовуватися у якості наповнювача для підвищення міцності різних видів будівельних матеріалів а серед газів присутні бензапирен (клас небезпеки 1) та діоксид азоту (клас небезпеки 2), які необхідно знешкоджувати.

Зважаючи на це, у наведеній схемі передбачено їх подачу до блока очистки /знешкодження (2), після якого, незаражені димові гази потрапляють до атмосфери (потік V).

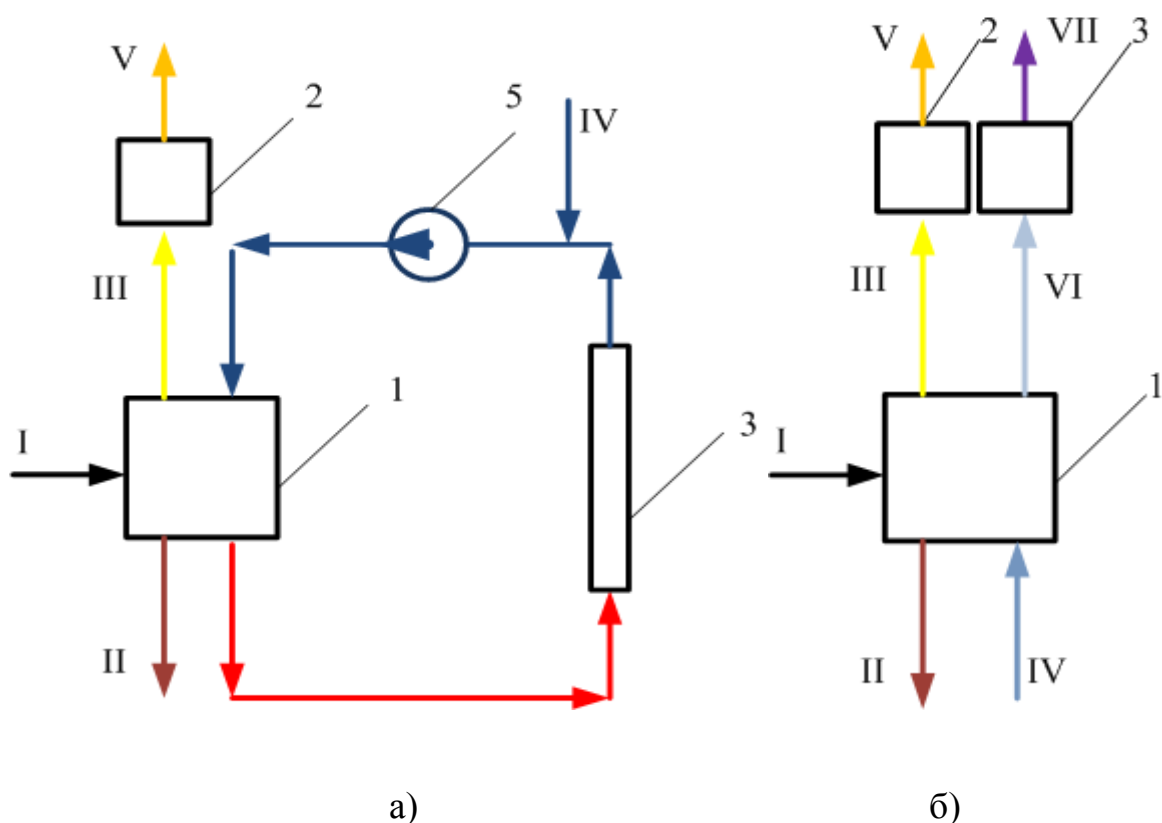


Рис. 6.2. Загальні схеми утилізації відпрацьованих ПМ з вторинної сировини:
а) для отримання теплової енергії; б) для отримання електричної енергії

Аналізуючи данні, наведені у табл. 6.1. відмітимо, що разом з більш високою теплотою згоряння відпрацьовані ПМ з вторинної сировини характеризуються досить високими значеннями кінематичної в'язкості, що ускладнює їх подачу до зони згоряння та зумовлює використання у наведених вище схемах вузлу попереднього підігріву сировини.

При згорянні відпрацьованих двокомпонентних ПМ утворюється менша кількість шкідливих викидів, ніж при використанні паливного мазуту марки М-100. При наявності у ПМ 5,0 % наповнювача у вигляді ВВК, який у своєму складі містить сірку, спостерігається неістотне погіршення складу димових газів але він все ж залишається близьким до складу димових газів мазуту марки М-100. Тобто, для очищення димових газів можна використовувати ті самі методи, які використовуються при спалюванні паливного мазуту. А саме, додатковим спалюванням димових газів при

додаванні певної кількості палива або з використанням фільтрів [8], каталізаторів [9-12] та хімічних реагентів [13-16].

Таблиця 6.1.

Середня характеристика продуктів спалювання двокомпонентних ПМ з вторинної сировини

Найменування показника	Числові значення показника		
	Двокомпонентне відпрацьоване ПМ	Двокомпонентне відпрацьоване ПМ з наповнювачем	Паливний мазут М-100[5]
Паливо			
Загущувач (ПНТ, ПВТ, ПП), %	5,0-8,0	5,0	-
Наповнювач (ВВК), %	-	5,0	-
Кінематична в'язкість при 80 °С, мм ² /с.	156-228	301	118
Зольність, %	2,0-4,0	2,2	0,1
Вміст сірки, %	0,1-1,0	1,8	1,4
Продукти згоряння			
С, %	0,7-1,2	1,515	1,415
SO ₂ , %	18,58-20,92	40,11	38,82
CO, %	1,53-4,57	5,89	7,301
NO ₂ , %	0,86-3,49	4,82	6,250
C ₂₀ H ₁₂ , %	0,07×10 ⁻⁵ - 0,10×10 ⁻⁵	0,14×10 ⁻⁵	0,53×10 ⁻⁵
V ₂ O ₅ , %	-	-	0,29869

6.2. Отримання компонентів товарних палив.

Відпрацьовані ПМ можна утилізувати шляхом їх переробки у компоненти котельних палив, використовуючи технології термічного

крекінгу при кінцевій температурі 400-420°C і атмосферному тиску у реакторі періодичної дії. Вибраний тиск та інтервал кінцевої температури процесу повністю відповідає умовам термічної деструкції вибраних полімерів ДФ і вуглеводнів ДС (див. РОЗДІЛ 4).

При проведенні нами термічного крекінгу відпрацьованих ПМ у лабораторних умовах, були отримані продукти характеристики яких, наведено у табл. 6.2.

Таблиця 6.2

Характеристика продуктів термічного крекінгу

Найменування показника	Числове значення	Температурні межі кипіння, °C
Гази, % (об.)	8-10	< -0,5
Паливна фракції, % (об.)	83-87	34-378
Залишок, % (об.)	5-7	>420

Отримана нами у лабораторних умовах паливна фракція, зважаючи на невеликий вміст сірки (0,2-1,5 % мас.), у порівнянні з товарними котельними паливами (наприклад, для сірчаного та високо сірчаного мазуту М-100, вміст сірки становить від 2,0 до 3,5 % мас.[17]) після попереднього відгону легкокиплячих фракцій п.к.-200 °C, може застосовуватися для поліпшення властивостей мазуту.

Попереднє видалення легких фракцій пов'язано з низькою температурою початку кипіння паливної фракції (до 200 °C), що при компаундуванні її з мазутом буде негативно впливати на якість отриманого котельного палива, температура спалаху якого повинна бути не нижче 90-110 °C) [17].

Так, проведені нами дослідження показали, що при додаванні 25-40 % до мазуту фракції 200-350 °C, спостерігається зниження в'язкості суміші до 50-85 мм²/с а температури застигання до 10-25 °C, що значно спрощує процедуру його застосування, особливо у зимовий період.

Вузол компаундування мазуту з паливними фракціями термічного крекінгу розташовується безпосередньо перед топкою пічки у складі єдиної технологічної схеми (див. рис. 6.3) для забезпечення тепловою енергією нафто-заводського господарства.

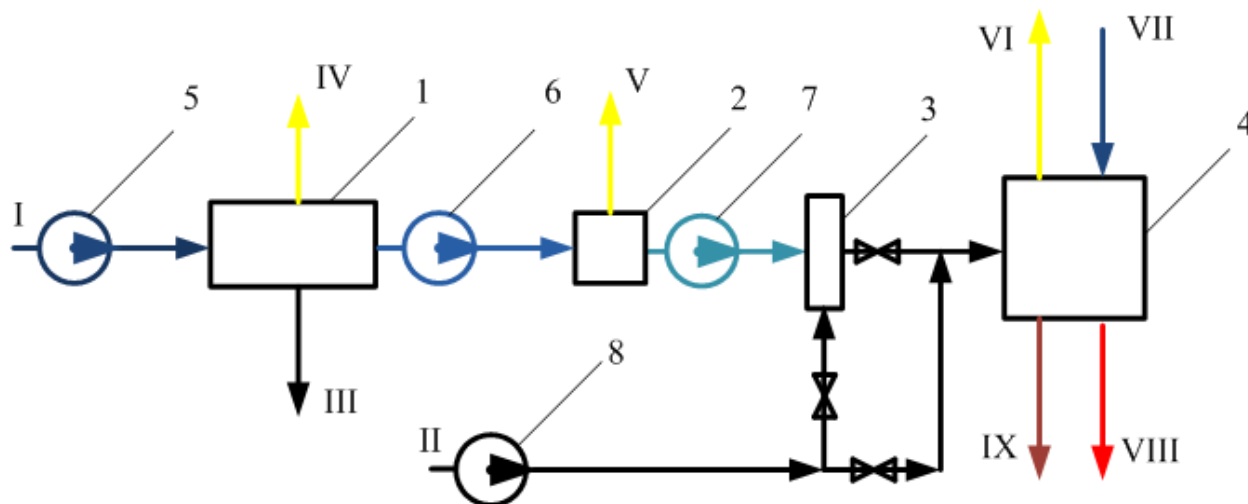


Рис. 6.3. Принципова схема переробки відпрацьованих ПМ у компоненти котельного палива: 1 – реактор; 2 – блок дистиляції; 3 – емульсатор; 4 – топка; 5, 6, 7, 8 – насоси; I – відпрацьоване ПМ; II – мазут; III – залишок; IV – гази крекінгу; V – легкокиплячі фракції; VI – димові гази; VII – холодний теплоносіє; VIII – гарячий теплоносіє; IX – зола

Відпрацьоване ПМ (потік I), насосом (5) подається в реактор термічного крекінгу, де при атмосферному тиску, здійснюється повільний крекінг ПМ до утворення газів (потік IV), коксу (потік III) та паливної фракції, яка насосом (6), подається до блоку дистиляції (2). У блоку (2), від паливної фракції, здійснюється відділення легко киплячої фракції (потік V). Кінець кипіння легко киплячої фракції буде регулюватися в залежності від вимог нормативної документації до температури спалаху компаундованого палива. Далі фракція насосом (7) подається до емульсатора (гомогенізатор) (3), де змішується з мазутом (потік II), який подається насосом (8). Далі, компаундоване паливо з (8) подається до пічки (4).

У схемі передбачена і безпосередня подача мазуту до пічки (4) за допомогою насосу (8) та запірної арматури. У пічці (4) здійснюється згоряння компаундованого палива внаслідок чого підігрівається холодний теплоносії (потік VII). В пічці (4) також утворюються побічні продукти, у вигляді димових газів (потік VIII) та золи (IX).

В окремих випадках компаундоване котельне паливо, може збиратися у окремих ємностях та резервуарах, а при виникненні потреби, транспортуватися до споживача.

Для переробки відпрацьованих ПМ з вторинної сировини, зважаючи на їх прогнозовані обсяги накопичення (до 200 тис. тон) раціонально використовувати установки періодичної дії, але при необхідності, з метою збільшення потужностей виробництва, технологічну схему виробництва, можна компанувати апаратами безперервної дії.

Додавання фракції термічного крекінгу до мазуту дозволить не лише зменшити у ньому масову долю сірки, знизити температуру застигання з +35 °С (для мазуту марки М-100), в залежності від вмісту фракцій та температурних діапазонів їх википання, у середньому до +15 °С, але і значно знизити концентрацію шкідливих речовин, у димових газах (див. табл. 6.1).

6.3. Отримання будівельних матеріалів.

Наразі у вітчизняному виробництві будівельних матеріалів дедалі ширше використовуються полімервмісні будівельні композиції, які здатні забезпечити необхідний рівень захисту інженерних мереж та спрощують процедуру монтажу і ремонту. У цих композиціях у якості наповнювача застосовують пісок та інші мінеральні матеріали, сполучним компонентом можуть виступати різні полімери [18-20]

Загальним недоліком усіх композицій є складна багатостадійна технологія підготовки компонентів та необхідність використання високого тиску при формуванні товарного виробу в наслідок дії сили зчеплення, котрі

заважають їх рівномірному розподілу у наповнювачі, що призводить до поступового викришування частинок наповнювача у кінцевому продукті.

Усунути означений недолік можна за рахунок використання при приготуванні робочої суміші добавки, що поліпшує адгезію між полімером та наповнювачем [21]. У якості такої добавки може виступати відпрацьоване ПМ, яке у своєму складі містить смолисто-асфальтенові речовини. Останні в значній мірі сприяють підвищенню міцності кінцевого продукту та поліпшують його формування у прес-формах, оскільки дозволяє знизити значення тиску, необхідного для ефективного ведення процесу.

Зважаючи на це, нами розроблена та представлена у роботі [22] технологія отримання полімервмісних будівельних матеріалів, яка охоплює низку послідовних технологічних операцій. Принципова структурна схема процесу надана на рис. 6.4.

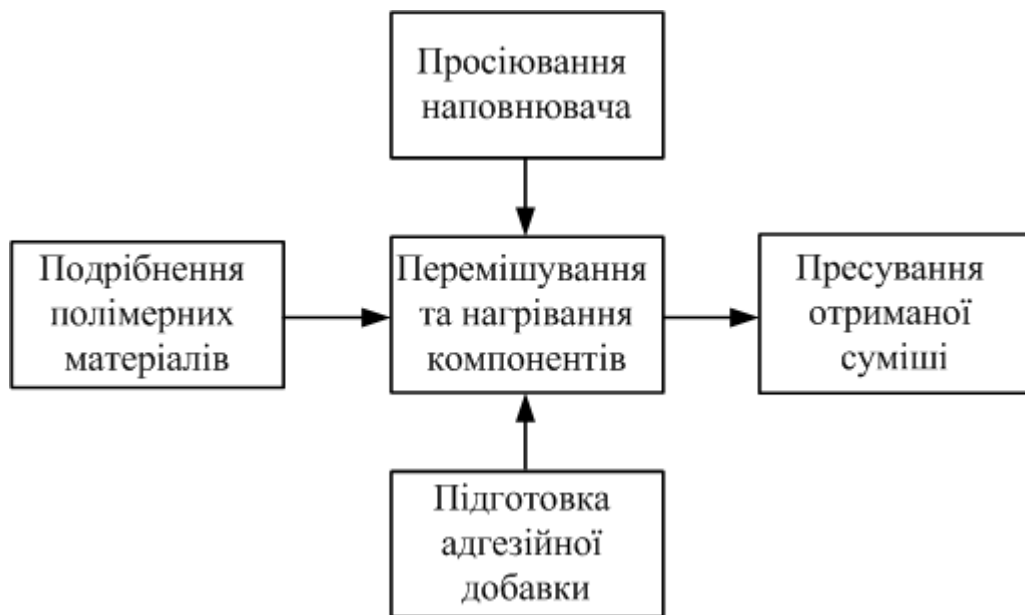


Рис. 6.4. Принципова структурна схема отримання полімервмісних будівельних матеріалів

Реалізувати ці технологічні операції, використовуючи стандартне промислове обладнання, можна шляхом впровадження принципової схеми отримання полімервмісних будівельних матеріалів, що наведено на рис. 6.5.

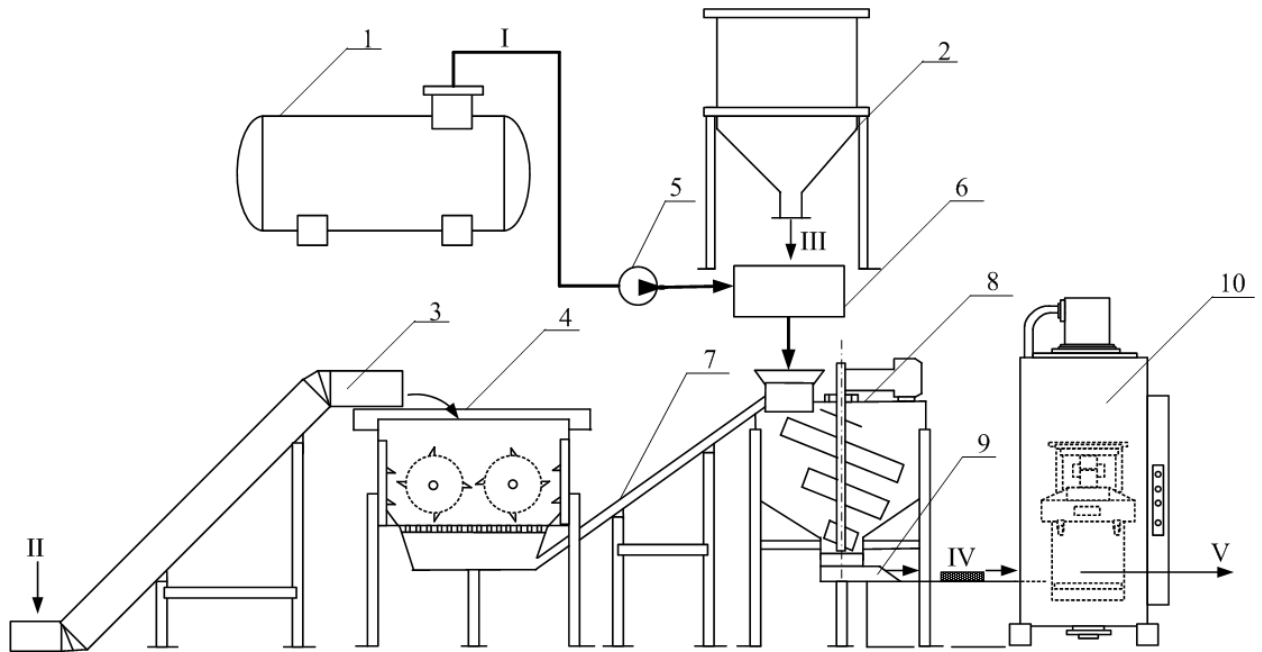


Рис. 6.5. Комбінована функціональна схема отримання полімервмісних будівельних матеріалів: 1 – ємність; 2 – бункер; 3, 7 – транспортер; 4 – дробарка; 5 – насос; 6 – змішувач; 8 – мішалка – нагрівач; 9 – дозатор; 10 – гідравлічний прес; I – відпрацьоване мастило; II – полімер; III – мінеральний наповнювач; IV – робоча суміш; V – кінцевий продукт

Відпрацьоване ПМ (потік I), з ємності (1), дозувальним насосом (5) подається у змішувач (6), де разом з просіяним мінеральним наповнювачем (потік III), який подається з бункеру (2) крізь дозувальний пристрій, утворює однорідну суміш. Ця суміш, подається до мішалки-нагрівачу (8). Сюди, також подаються полімерні відходи (потік II), які спочатку транспортером (3), подаються до дробарки (4), далі транспортером (7) до мішалки-нагрівачу (8). У мішалці-нагрівачу (8) відбувається остаточне змішування компонентів при температурі 250-270 °С (в залежності від властивостей полімеру, зокрема

його температури плавлення) протягом 30-60 хв. Отримана робоча суміш (потік IV), крізь дозатор (9) подається по автоматизованій лінії до гідравлічного пресу (10), де відбувається формування під тиском кінцевого продукту (потік V). Зазначимо, що технологічні параметри процесу були обрані нами у відповідності властивостей сировинних матеріалів та проведених лабораторних досліджень.

Для надання товарного вигляду кінцевого продукту на стадії змішування підготовлених компонентів у композицію можна додавати барвник, а для підвищення міцності при формуванні виробу у композицію можна також додавати армуючий матеріал (металевий або з скловолокон).

Застосовуючи наведену вище технологію на практиці, при температурі 260 °C і тиску 15 МПа, було отримано будівельний матеріал, що складався з 30 % мас. відходів, представлених поліетилентерефталатом (ПЕТФ), 63 % мас. піску, 5 % мас. відпрацьованого ПМ, отриманого з вторинної сировини та 2 % мас. барвника та мав характеристики, наведені у табл. 6.3.

Таблиця 6.3

Характеристики отриманого продукту

№ п/п	Найменування показника	Значення показників	
		Отриманий зразок	Бетон важкий Клас В35 [23]
1.	Зовнішній вигляд поверхні	Поверхня однорідна, без пор	Поверхня з раковинами та напливами
2.	Середня густина, кг/м ³	1830	2370
3.	Міцність при стисканні, МПа	35	32,1
4.	Водопоглинення, % (мас.)	0,4	4,9
5.	Морозостійкість, цикли	550	300
6.	Коефіцієнт хімічної стійкості, $K_{х.с.}$	0,56	0,33

Проведені результати показали, що наведена технологія отримання полімервмісних будівельних матеріалів, дозволяє дозволити утилізувати відпрацьовані ПМ з вторинної сировини та отримати кінцевий продукт широкого спектру застосування (тротуарна плитка, системи водовідведення, кришки та колодці для прокладення підземних комунікацій тощо).

6.4. Отримання захисних та гідроізоляційних матеріалів.

При експлуатації технологічного обладнання, особливо при його розташуванні у ґрунті (заглиблені резервуари, трубопроводи тощо), виникає потреба його захисту від корозійних процесів, які особливо інтенсивно протікають в присутності ~ 20 % води [24, 25].

Найпоширенішим методом захисту від діє агресивного середовища є метод пасивного захисту, тобто нанесення на поверхню металу захисних покриттів, які представлені головним чином, дифузійними, газотермічними, гальванічними, хімічними та полімерами, покриттями [26, 27]. Поряд з цими покриттями все частіше використовуються нафтополімери [28, 29], бітумні [30, 31] та полімер-бітумні композиції [32, 33].

Покриття повинно задовольняти цілому ряду вимог, основними з яких є: висока вологостійкість, низька проникність кисню, високі механічні характеристики, висока і стабільна в часі адгезія покриття до металевої поверхні, стійкість до катодного відшарування, високі діелектричні характеристики, стійкість покриття до теплового старіння. Ізоляційні покриття повинні виконувати свої функції в широкому інтервалі температур будівництва та експлуатації технологічного обладнання, забезпечуючи його захист від корозії на максимально можливий термін.

Протягом багатьох десятиліть бітумно-мастичні покриття були основним типом зовнішнього захисного покриття металевих поверхонь технологічного обладнання, зокрема трубопроводів. До переваг бітумно-мастичних покриттів слід віднести їх дешевизну, великий досвід

застосування, досить просту технологію нанесення. Бітумні покриття добре працюють спільно із засобами електрохімічного захисту [30, 31].

Відповідно до вимог нормативної документації конструкція бітумно-мастичного покриття складається з шару бітумної або бітумно-полімерної ґрунтовки (розчин бітуму в бензині), двох або трьох шарів бітумної мастики, між якими знаходиться армуючий матеріал (сітка зі скловолокна) і зовнішнього шару з захисною обгортки – полімерних захисних покриттів товщиною не менше 0,5 мм.

Загальна товщина бітумно-мастичного покриття посиленого типу становить не менше 6,0 мм, а для покриття трасового нанесення нормального типу – не менше 4,0 мм [33].

Широке застосування знайшли бітумно-гумові мастики, бітумно-полімерні мастики (з добавками поліетилену, атактичного поліпропілену), бітумні мастики з добавками термоеластопластів, мастики на основі смолисто-асфальтенових речовин.

До основних недоліків бітумно-мастичних покриттів можна віднести: вузький температурний діапазон застосування (від -10 до $+40$ °C), недостатньо високу ударну міцність і стійкість до продавлювання, підвищену насиченість вологою і низьку біостійкість покриттів. Термін служби бітумних покриттів обмежений і, як правило, не перевищує 10-15 років [34]. Бітумні ізоляційні мастики, можуть наноситися на металеву поверхню у заводських, базових і трасових умовах за відповідною нормативно-технічною документацією.

Зважаючи на наведену вище інформацію, нами запропоновано метод утилізації відпрацьованих ПМ з вторинних енергоресурсів шляхом їх переробки у захисне покриття, що може застосовуватися для захисту від атмосферної та електрохімічної корозії металевих поверхонь технологічного обладнання, яке розташовується у ґрунті.

Як показали проведені нами лабораторні дослідження, для цього у відпрацьованому ПМ необхідно збільшити концентрацію полімеру до 10-20

% мас., а в деяких випадках і концентрацію антикорозійної присадки в залежності від вимог до експлуатаційних властивостей кінцевого продукту. Збільшення концентрації полімеру зменшує адгезійні властивості суміші але буде сприяти зміні структури матеріалу. Останнє, в свою чергу, сприятиме підвищенню його температурі розм'яккання, водо- і біологічній стійкості покриттів. Тобто у такий спосіб можна отримати матеріал, який буде позбавлений недоліків бітумно-містичних покриттів.

Схема отримання захисних покриттів, складається з тих самих технологічних операцій, що і виробництво мастил з вторинної сировини та наведена на рис. 6.6.

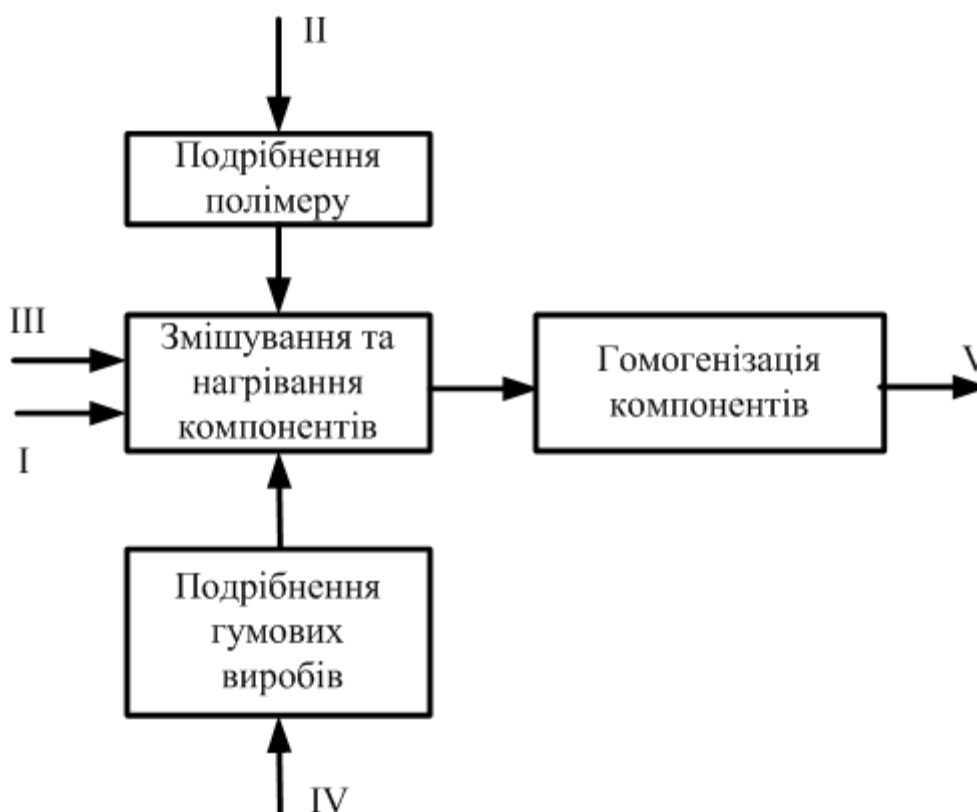


Рис. 6.6. Принципова структурна схема отримання захисних покриттів

Відпрацьоване ПМ (потік I) подається на змішування з попередньо подрібненим полімером (потік II) та антикорозійною присадкою (потік III), які подаються крізь дозувальний пристрій. Змішування компонентів

відбувається при температурі на 15-20 °С вище ніж температура плавлення полімеру протягом 30-60 хв. Також, разом с присадкою, можна додатково вводити подрібнені гумові вироби (потік IV), у кількості 1,0-5,0 % мас., для придання еластичності суміші. Далі отримана суміш подається на гомогенізацію для отримання однорідної структури покриття. Після гомогенізації утворюється суміш (потік V), яка може бути використане для нанесення, у розігрітому стані, на металеву поверхню технологічного обладнання для його захисту, як від атмосферної, так і від електрохімічної корозії.

За наведеною схемою нами отримано продукт, який містив 75-85 % ВЗО, 10-20 % ПНТ та 5 % ВВК, характеристику котрого наведено у табл. 6.4. у порівнянні з бітумно-гумовими ізоляційними мастиками МБР-65 та МБР-75

Таблиця 6.4

Показники якості захисних покриттів

Найменування показника	Числові значення		
	Отриманий матеріал	МБР-65 [17]	МБР-75 [17]
Температура розм'якшення за методом «Кільця та шару», °С	85-125	65	75
Пенетрація при 25 °С, мм×10 ⁻¹	10-35	40	30
Розтяжимість при 25 °С, см	2-4	4	4
Водонасичення за 24 години, %	0,04-0,10	0,20	0,20

Як показано у табл. 6.4. отриманий матеріал за дослідженими показниками якості відповідає вимогам нормативно-технічної документації до мастик бітумно-гумових ізоляційних МБР-65 та МБР-75, які використовуються для ізоляції підземних сталевих трубопроводів і інших споруд, з метою їх захисту від корозії [35].

6.5. Утилізація відпрацьованих ПМ з вторинної сировини у коксохімічному виробництві.

Останнім часом у коксохімічній промисловості України спостерігається зростання собівартості коксу, що пов'язано з необхідністю використовувати у виробництві вугілля марок «Ж» і «К», яке закуповується за кордоном. Пошук рішення, спрямованого на зниження собівартості кінцевого продукту зі збереженням його якості, а отже і конкурентоспроможності на світовому енергетичному ринку, є першочерговим завданням, що стоїть перед коксохімічною промисловістю кожної країни.

Одним із шляхів зниження собівартості готового продукту може стати підхід, заснований на розширенні сировинної бази процесу коксування за рахунок слабо спіктивного вугілля та використання рідкої добавки.

Питання про додавання рідких органічних добавок в шихту для коксування найбільш повно було розглянуто в роботах [36-38] в яких вивчався механізм взаємодії широкого спектру органічних речовин, в основному відходів хімічної промисловості, з кам'яним вугіллям при коксуванні і вплив добавок на якість коксу.

Спираючись на ці дослідження, а також на роботу [39] запропонуємо схеми вуглепідготовки, що включає в себе додавання у шихту з слабоспіктивим вугіллям (марки «Г») рідкої добавки у вигляді відпрацьованих ПМ з вторинної сировини.

Слід зауважити, що будь-які оливи та отримані на їх базі ПМ при внесенні в шихту дають позитивний ефект за рахунок обмаслювання зерен шихти. При цьому утворюються умови для їх більш щільного прилягання один до одного внаслідок підвищення насипної щільності. Це, в свою чергу, сприяє збільшенню спікливості вугільної шихти та отриманню міцного коксу [40, 41].

Також, дуже суттєвим позитивним моментом при використанні відпрацьованих ПМ з вторинної сировини, у порівнянні з такими коксохімічними продуктами, як кам'яновугільна смола та пеки, є їх відносна безпечність. Так, як вже відмічалось раніше, відпрацьовані ПМ відносяться до III-IV класу небезпеки а кам'яновугільна смола та пек ввідносяться до I класу небезпеки, що значно ускладнює їх застосування у технологічному процесі.

Для дослідження можливості використання відпрацьованого ПМ з вторинної сировини у якості спікливої добавки для коксування вугілля з низьким ступенем метаморфізму, нами у лабораторних умовах, шляхом змішування попередньо подрібненого вугілля марки «Г» (розміром частинок <0,2 мм) і відпрацьованого мастила, складалася шихта для коксування.

Змішування здійснювалося з використанням шнекового змішувача протягом 15 хв. в результаті чого, були отримані проби, наведені в табл. 6.5.

Таблиця 6.5

Склад проб для лабораторного коксування

№ проби	Вміст, % мас.	
	Вугілля марки «Г»	Відпрацьоване пластичне мастило
1	100	-
2	99	1
3	98	2
4	97	3
5	96	4
6	95	5
7	94	6

Після змішування отримані проби піддавалися лабораторному напівкоксуванню на установці (див. рис. 6.6), розробленій у ДП «УХІН» [42, 43]. Установка (див. рис. 6.7) складається з комірки (1) керамічної касети (2), попередньо зафіксованої в спеціальній металевій камері (3), та завантаженою

ущільненими пробами (див. табл.6.5). Перед тим як помістити проби їх змочують і ущільнюють до щільності $0,99-1,0 \text{ г/см}^3$ (на суху масу). Наповнена камера засипається інертним матеріалом і закривається кришкою (4) з фіксуючими замками (5).

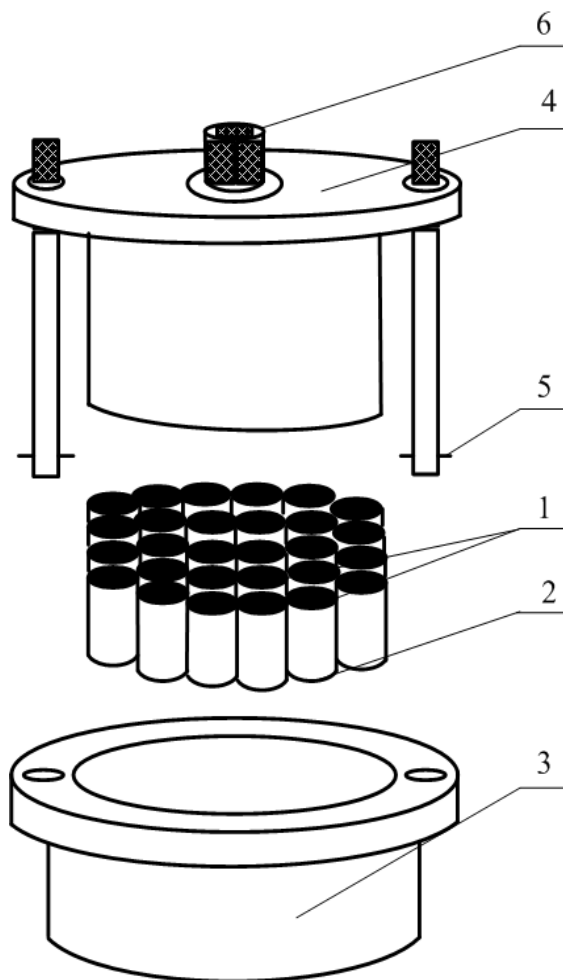


Рис. 6.7. Камера полукоксування: 1 – комірки; 2 – керамічна касета;
3- металічна камера; 4 – кришка; 5 – замки;
6 – канал для термопар

Крізь канал 6 в кришці вводиться термопара в центральну частину касети, після чого камера напівкоксування встановлюється в спеціальну електропіч. Проби нагріваються до $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ зі швидкістю нагріву $15 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{хв.}$, з подальшою ізотермічною витримкою протягом 30 хв. Після, піч охолоджується до кімнатної температури, витягується касета і отримані

зразки напівкоксу випробовуються на міцність в спеціальному приладі (рис. 6.8). Для цього зразок встановлюється в гніздо випробувального елемента таким способом, щоб нижній (з боку гріючої стінки) кінець зразка не виступав за тильну поверхню випробувального елемента, який відповідає відстані 8 мм від дна камери коксування.

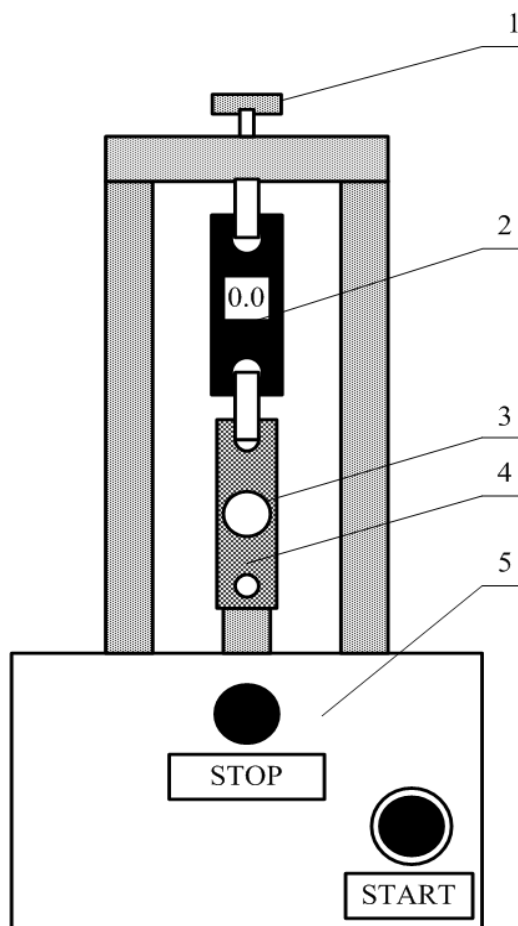


Рис. 6.8. Прилад для визначення механічної міцності полу коксу: 1 – регулюючий гвинт; 2 – цифровий динамометр; 3 – отвір для зразка; 4 – випробувальний елемент; 5 – панель керування

Таким чином, область руйнування зразка знаходиться на тій же відстані від гріючої стінки, як і спай термопари. За кінцевий результат приймається середня арифметична величина двох паралельних визначень міцності на зсуву.

Після проведених випробувань встановлюється залежність (див. рис. 6.9-6.10) кількості (m , % мас.) та механічної міцності (M , МПа) напівкоксу від вмісту спікливої добавки (x , % мас.). За залежністю, що наведено на рис. 6.9 визначаємо оптимальну концентрацію спікливої добавки.

Отримані залежності показали, що максимум функції $M = f(x)$ відповідає значенню 3 % мас., при цьому, спостерігається незначне зниження виходу готового напівкоксу. Отже, цю концентрацією відпрацьованого ПМ у розглянутому діапазоні значень, можна вважати оптимальною.

Але отримані результати не можна вважати абсолютними чисельними характеристиками досліджених проб, що представлені сумішшю вугілля з відпрацьованим ПМ, однак вони можуть бути використані для порівняння характеру взаємодії вугілля різного ступеня метаморфізму з відпрацьованими ПМ при коксуванні.

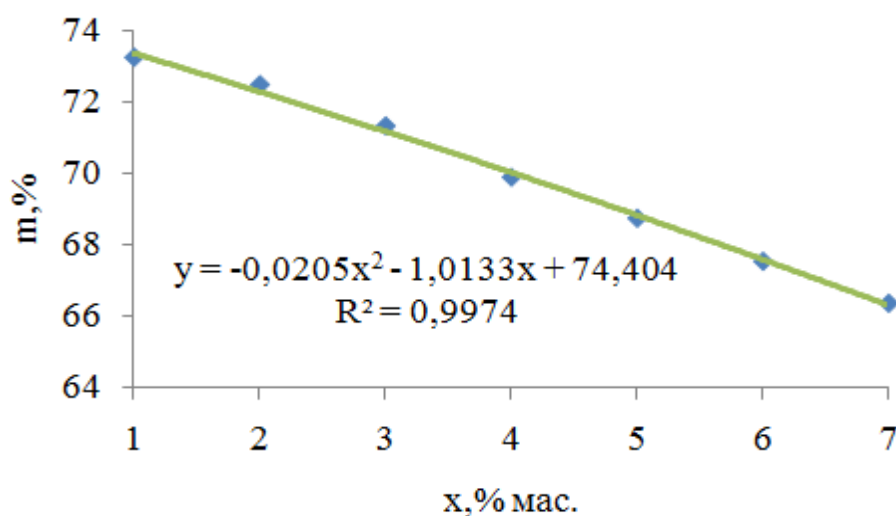


Рис. 6.9. Залежність величини m , % мас кам'яновугільного напівкоксу від x , % мас.

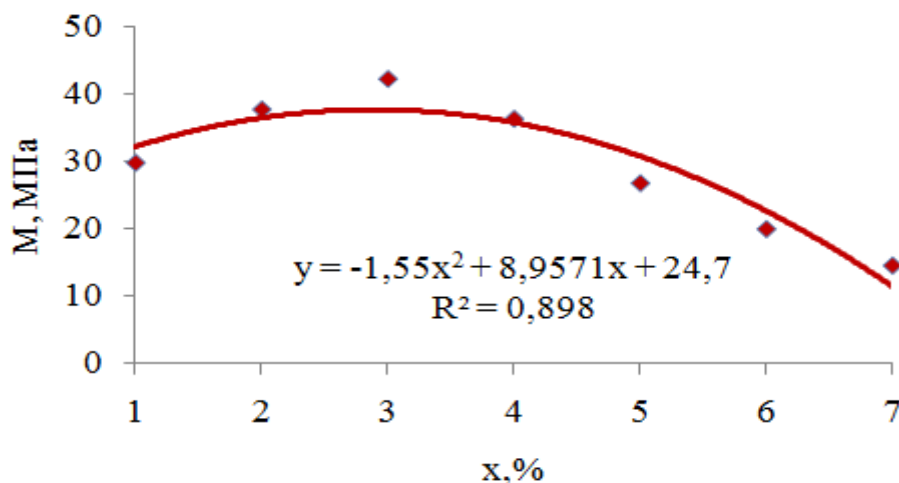
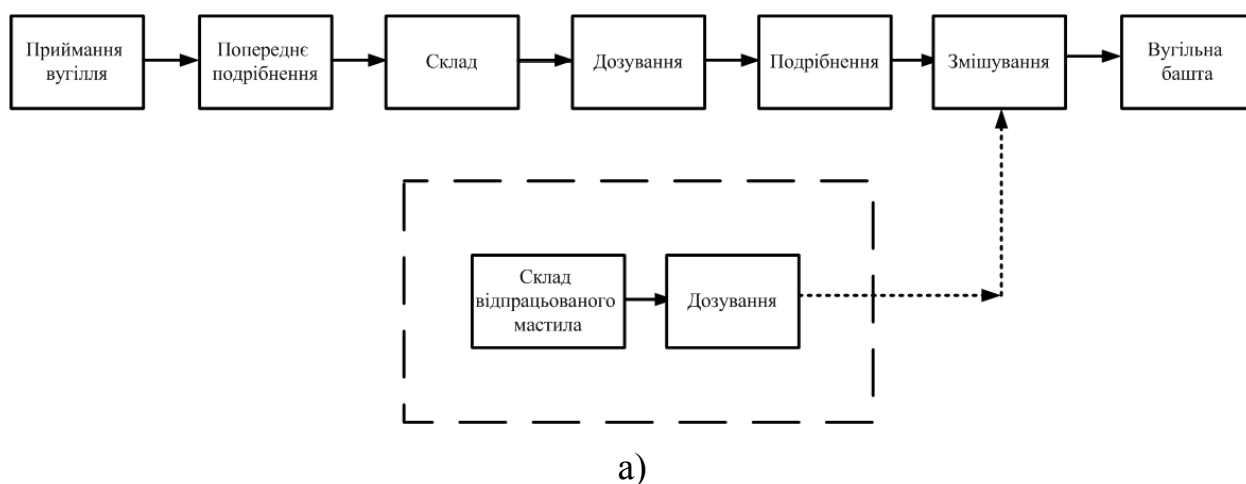


Рис. 6.10. Залежність величини М, МПа кам'яновугільного напівкоксу від х, % мас.

Для промислового впровадження запропонованої спікливої добавки до існуючого виробництва потрібно лише додати допоміжне обладнання в схемі підготовки вугілля (шихти) для коксування. Технологічний ланцюг операцій підготовки шихти до коксування будується в залежності від типу вугілля (рядові або збагачені) [44, 45], а також від типу складу [46]. З урахуванням того, що, в основному, всі заводи працюють з вже збагаченим вугіллям, запропонуємо схему підготовки збагаченої вугільної шихти при закритому складі (див. рис. 6.11 а) та схему підготовки збагаченої вугільної шихти з відкритого складу (див. рис. 6.11 б), що поєднана з дозуючим відділенням.



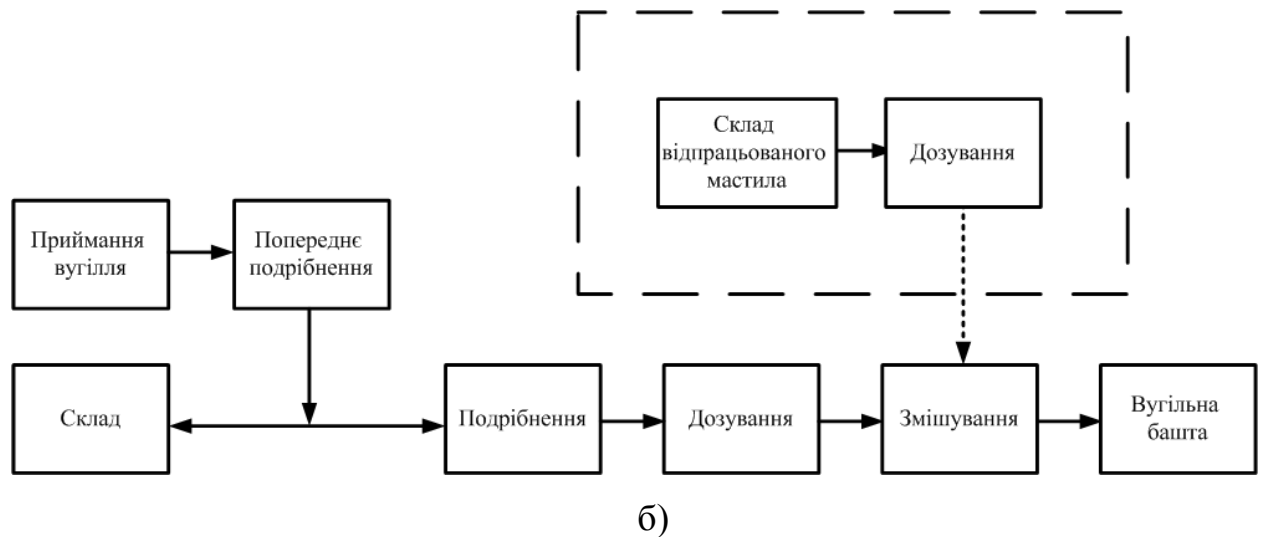


Рис. 6.11. Схема підготовки вугільної шихти до напівкоксування:
закритий (а) і відкритий (б) склад з дозуючим відділенням

Складом для відпрацьованого ПМ може виступати відділення, що складається з резервуарного парку, пристрою для попереднього підігріву ПМ, станцією для перекачування та дозуючим пристроєм, запірної і регулюючої арматурою і двома центральними колекторами. Крім того, для даної технології може бути рекомендовано встановлення додаткової шнекової мішалки для гарного змішування компонентів шихти зі добавкою.

6.6. Розрахунок економічного ефекту виробництва ПМ з вторинної сировини.

Зниження виробничих витрат при отриманні ПМ є однієї з основних завдань у зниженні собівартості продукції і підвищенні її конкурентоспроможності. Це можна досягти або підвищенням енергоефективності виробництва, або у відповідності до мети даної дисертаційної роботи, розширенням сировинної бази процесу за рахунок використання більш дешевої сировини – відходів виробництва.

В умовах функціонування будь-якого підприємства, яке має свій автомобільний парк або технологічне обладнання, яке потребує для своєї експлуатації використання змащувальних олив, щорічно утворюється значна кількість відпрацьованих нафтопродуктів, що може бути використане, як ДС для виробництва тієї кількості ПМ, яка повністю покриє власні потреби підприємства.

Методика розрахунку економічного ефекту при отриманні ПМ з вторинної сировини буде полягати у розрахунку собівартості 1 тони отриманого ПМ, та подальшому порівнянні цього значення з відпускною ціною 1т товарного мастила (з урахуванням транспортних та логістичних витрат).

Варіант для двохкомпонентних ПМ.

1. Сумарна заробітна плата робітників:

$$ЗП = n \times C_{с.г.с.} \times T \quad (6.1)$$

де n – кількість робітників, чол.,

$C_{с.г.с.}$ – середня годинна тарифна ставка робітників, грн. / год.,

T – фонд робочого часу, год.

$$ЗП = 1 \times 85 \times 40 = 3400 \text{ грн.}$$

2. Відрахування від фонду заробітної плати (страхові внески):

$$СВ = ЗП \times П \quad (6.2)$$

де $П$ - відсоток обов'язкових страхових внесків (22,0),%.

$$СВ = 3400 \times 0,22 = 748 \text{ грн.}$$

3. Витрати на оренду основного технологічного обладнання:

$$BO = B_{o.o.} \times OC \times K \quad (6.3)$$

де $B_{o.o.}$ – вартість основного обладнання, грн.

OC – середня орендна ставка (приймаємо 10 % на місяць), %.

K – коефіцієнт, що враховує час використання (40 годин) основного обладнання (приймаємо на рівні 0,2)

$$BO = 300000 \times 0,1 \times 0,2 = 6000 \text{ грн.}$$

4. Амортизація основних виробничих фондів:

$$A_{OPF} = (B_{o.o} \times H_{am})/100/12 \quad (6.4)$$

де H_{am} - норма амортизаційних відрахувань по виробничому обладнанню (приймаємо на рівні 15),%.

$$A_{OPF} = (300000 \times 15)/100/12 = 3750 \text{ грн.}$$

З урахуванням часу використання основного обладнання, що складає 40 годин, величина амортизації основних виробничих фондів, буде складати

$$A_{OPF} = 3750 \times 0,33 = 1237,5 \text{ грн.}$$

5. Інші витрати:

$$B_{i.ш.} = 3П \times 0,03 \quad (6.5)$$

$$B_{i.ш.} = 3400 \times 0,03 = 102 \text{ грн.}$$

6. Витрати на підготовку сировини. Враховуючи, що у якості сировини використовуються відходи виробництва, що утворюються на підприємстві, то витрати пов'язані з закупівлею сировини, у даному випадку відсутні. Сировина збирається на території підприємства та зберігається у герметичній тарі, у спеціально облаштованих приміщеннях. Отже, витрати пов'язані з попередньої підготовки сировини (ВП) будуть складатися з витрат на відстоювання ВЗО при 60-110 °С та очищенням і подрібнення полімерних матеріалів – ДФ. Такі витрати приймаємо на рівні 1800 грн.

7. Витрати пов'язані з використанням енергоносіїв (електричної енергії), розраховується за наступною формулою:

$$V_{e.n.} = H_b \times T \times V_{e.e.} \quad (6.6)$$

де H_b – сумарна норма витрат електричної енергії (споживання електричної енергії технологічним обладнанням: двигунами насосів, нагрівачем реактору, двигуна механічного перемішуючого пристрою), кВт/год. Приймаємо, як для установки УВЕС 0,30/5,5:

$$H_b = 1,5 + 7,5 + 66 = 75 \text{ кВт/год.}$$

$V_{e.e.}$ – вартість електричної енергії (приймаємо на рівні 2,05 грн), грн.

$$V_{e.n.} = 75 \times 40 \times 2,05 = 6150 \text{ грн.}$$

8. Повна собівартість 1 т ПМ, отриманого з вторинної сировини визначаємо за формулою:

$$CB_{п.п.м.} = 3П + СВ + ВО + ВП + A_{ОПФ} + B_{інш} + V_{e.n.} \quad (6.7)$$

$$CB_{п.п.м.} = 3400 + 748 + 6000 + 1800 + 1237,5 + 102 + 6150 = 19437,5 \text{ грн.}$$

9. Економічний ефект при отриманні ПМ з вторинної сировини, визначався за формулою:

$$E_E = (BЦ_{т.м.} + B_{д.л.}) - CB_{п.п.м.} \quad (6.8)$$

де $BЦ_{т.м.}$ – середня відпускна вартість 1т товарного ПМ, типу Солідол-Ж2 (за даними ТОВ Агринол), грн;

$B_{д.л.}$ – витрати на транспортування та логістичні дослідження (приймаємо на рівні 1500 грн.), грн.

$$E_E = (42882 + 1500) - 19437,5 = 24944,5 \text{ грн./т}$$

10. Терміну окупності розраховується за формулою:

$$TO = CB_{п.п.м.} / E_E \quad (6.9)$$

$$TO = 19437,5 / 24944,5 = 0,78 \text{ року.}$$

Термін окупності розраховувався виходячи з виробництва 1 тонни ПМ, зі збільшенням потужностей виробництва ПМ, буде збільшуватися економічний ефект, а термін окупності значно зменшується практично зворотно пропорційно збільшенню об'ємів виробництва ПМ.

Також слід мати на увазі, що наведений розрахунок не враховував витрат пов'язаних на закупку сировини (ДС та ДФ) та витрат на більш глибоку підготовку сировини. При врахуванні витрат, економічний ефект від виробництва ПМ з вторинної сировини, буде дещо меншим ніж 24944,5 грн./т.

Отже, з урахуванням витрат на сировину:

$$B_c = K \times (B_o + B_p) \quad (6.10)$$

де K_c – коефіцієнт використання сировини (за практичними даними приймаємо 1,02);

B_o – витрати на закупівлю ВЗО (приймаємо на рівні 8000 грн./т), грн;

B_{Π} – витрати на закупівлю полімерів (приймаємо на рівні 6000 грн./т), грн;

Враховуючи, що реакційна суміш складається зі 95% оливи та 5% полімерів, отримаємо, що

$$B_c = 1,02 \times (7600 + 300) = 8058 \text{ грн.}$$

Повна собівартість 1 т ПМ, отриманого з вторинної сировини визначаємо за формулою:

$$CB_{\text{п.п.м.}} = 3\Pi + CB + B_c + B_{\Pi} + B_o + A_{\text{ОПФ}} + B_{\text{інш}} + B_{\text{е.н}} \quad (6.11)$$

$$CB_{\text{п.п.м.}} = 3400 + 748 + 6000 + 8058 + 1800 + 1237,5 + 102 + 6150 = 27495,5 \text{ грн.}$$

Тоді, економічний ефект при отриманні ПМ з вторинної сировини при урахуванні витрат на доставку сировини та логістичні дослідження (ці витрати приймаються на рівні 1500 грн.), визначатися як

$$E_E = (42882 + 1500) - (27495,5 + 1500) = 15386,5 \text{ грн./т}$$

У цьому випадку, термін окупності буде складати

$$TO = 27495,5 / 15386,5 = 1,79 \text{ року.}$$

Варіант для однокомпонентних ПМ.

1. Сумарна заробітна плата робітників:

$$ЗП = 3 \times 85 \times 20 = 5100 \text{ грн.}$$

2. Відрахування від фонду заробітної плати (страхові внески):

$$СВ = 5100 \times 0,22 = 1122 \text{ грн.}$$

3. Витрати на оренду основного технологічного обладнання:

$$ВО = 200000 \times 0,1 \times 0,1 = 2000 \text{ грн.}$$

4. Амортизація основних виробничих фондів:

$$А_{ОПФ} = (200000 \times 15) / 100 / 12 = 2500 \text{ грн.}$$

З урахуванням часу використання основного обладнання, що складає 20 годин, величина амортизації основних виробничих фондів, буде складати

$$А_{ОПФ} = 2500 \times 0,17 = 425 \text{ грн.}$$

5. Інші витрати:

$$В_{інш.} = 5100 \times 0,03 = 153 \text{ грн.}$$

6. Витрати на підготовку сировини. Враховуючи, що у якості сировини використовуються відходи виробництва, що утворюються на підприємстві, то витрати пов'язані з закупівлею сировини, у даному випадку відсутні. Сировина збирається на території підприємства та зберігається у герметичних контейнерах, у спеціально облаштованих приміщеннях. Отже, витрати пов'язані з попередньої підготовки сировини (ВП) будуть складатися з витрат на очищення і подрібнення полімерних матеріалів. Такі витрати приймаємо на рівні 900 грн.

7. Витрати пов'язані з використанням енергоносіїв (електричної енергії).

$$V_{e.n.} = 90 \times 20 \times 2,05 = 3690 \text{ грн.}$$

8. Повна собівартість 1 т ПМ, отриманого з вторинної сировини складає:

$$CB_{п.п.м.} = 5100 + 1122 + 2000 + 425 + 153 + 900 + 3690 = 13390 \text{ грн.}$$

9. Економічний ефект при отриманні ПМ з вторинної сировини, у порівнянні з ПМ ПВК Гарматне (ТОВ Агринол), визначався за формулою:

$$E_E = (34600 + 1500) - 13390 = 22710 \text{ грн./т}$$

10. Терміну окупності розраховується за формулою:

$$TO = 13390 / 22710 = 0,60 \text{ року.}$$

Термін окупності розраховувався виходячи з виробництва 1 тонни ПМ, зі збільшенням потужностей виробництва ПМ, буде збільшуватися економічний ефект, а термін окупності значно зменшується практично зворотно пропорційно збільшенню об'ємів виробництва ПМ.

Також слід мати на увазі, що наведений розрахунок не враховував витрат пов'язаних на закупку сировини. При врахуванні цих витрат, економічний ефект від виробництва ПМ з вторинної сировини, буде дещо меншим ніж 22710 грн./т.

Отже, з урахуванням витрат на сировину:

$$V_c = 1,65 \times 6000 = 9900 \text{ грн.}$$

Повна собівартість 1 т ПМ, отриманого з вторинної сировини складає:

$$CB_{\text{п.п.м.}} = 5100 + 1122 + 9900 + 2000 + 425 + 153 + 900 + 3690 = 23290 \text{ грн.}$$

Тоді, економічний ефект при отриманні ПМ з вторинної сировини при урахуванні витрат на доставку сировини та логістичні дослідження (ці витрати приймаються на рівні 1500 грн.), визначатися як

$$E_E = (34600 + 1500) - (23290 + 1500) = 11310 \text{ грн./т}$$

У цьому випадку, термін окупності буде складати

$$TO = 23290 / 11310 = 2,05 \text{ року.}$$

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6.

1. Найбільш простим способом утилізації відпрацьованих пластичних мастил є їх спалювання у пічках спеціальної конструкції з метою отримання теплової та електричної енергії. Розвитку цього напрямку утилізації сприяє відсутність складного технологічного обладнання, досить висока теплота згоряння мастила (41-44 МДж/кг), у димових газах повністю відсутній V_2O_5 та до 4 разів менша кількість CO, до 7 разів менша кількість NO_2 , до 8 разів менша кількість $C_{20}H_{12}$, у порівнянні з димовими газами, що утворюються при спалюванні мазуту марки М-100.

2. На базі продуктів термічного крекінгу відпрацьованих пластичних мастил при кінцевої температурі близької до 420 °С і атмосферному тиску можна отримати паливні фракції, які можуть бути використана у якості компоненту мазуту, марки М-100. Проведені нами дослідження показали, що при додаванні 25-40 % до мазуту фракції 200-350 °С, спостерігається зниження в'язкості суміші до 50-85 мм²/с, вмісту сірки на 0,3-1,2 % мас., а температури застигання до 10-25 °С, що значно спрощує процедуру його застосування, особливо у зимовий період.

3. Відпрацьоване пластичне мастило можна використовувати у якості добавки (у кількості 5 % мас.), яка в значній мірі зумовлює високу міцність кінцевого продукту та його формування у прес-формах при більш низькому тиску (~15 МПа). Отриманий нами будівельний матеріал, що складався з 30 % мас. відходів, представлених поліетилентерефталатом (ПЕТФ), 63 % мас. піску, 5 % мас. відпрацьованого пластичного мастила, отриманого з вторинної сировини та 2 % мас. барвника мав у 1,3 рази меншу густину, на 4,5% менше водопоглинення, вищу на 2,9 МПа міцність при стисканні та на 250 циклів вищу морозостійкість, а також вищий на 0,23 коефіцієнт хімічної стійкості, у порівнянні з важким бетоном, класу В35.

4. Перспективним є спосіб утилізації відпрацьованих мастил шляхом їх переробки у захисне покриття, що може застосовуватися для захисту від

атмосферної та електрохімічної корозії металевих поверхонь технологічного обладнання, яке розташовується у ґрунті. Цей спосіб полягає у попередньому додаванні до відпрацьованого пластичного мастила подрібненого полімеру, так, щоб загальна його концентрація у суміші була у межах від 10 до 20 % мас. Таким чином можна отримати покриття, що мають значення показника температури розм'якшення за методом «Кільця та шару» у межах 85-125 °С; пенетрацію при 25 °С у межах 10-35 мм×10⁻¹; розтяжимість при 25°С на рівні 2-4 см; показник водонасичення за 24 години, на рівні 0,04-0,10 %. Такі значення показників якості відповідають вимогам нормативно-технічної документації, які висуваються до мастик бітумно-гумових ізоляційних МБР-65 та МБР-75, що є багатокомпонентними масами, представлену нафтовими бітумами, наповнювачами і пластифікаторами.

5. Доведено, що відпрацьоване пластичне мастило може застосовуватись в якості спікливої добавки при підготовці шихти для отримання металургійного коксу. Це сприятиме зниженню собівартості готового продукту, за рахунок використання у шихті більшої кількості слабоспікливого вугілля, зокрема марки «Г». У ході лабораторних досліджень нами встановлено, що при додаванні у шихту 3 % мас., відпрацьованого мастила з вторинної сировини, спостерігається незначне зниження виходу готового напівкоксу (на 2,4 %) та максимальне значення його міцності 42,1 МПа, що на 15,3 МПа більш ніж при коксуванні шихти без добавки.

6. Розрахунок економічного ефекту виробництва пластичних мастил з вторинної сировини склав:

– для двохкомпонентних пластичних мастил на власній сировині, у порівнянні з Солідол-Ж2 (ТОВ Агринол) – 24944,5грн./т при терміні окупності на рівні 0,78 року;

– для двохкомпонентних пластичних мастил при закупівлі сировини, у порівнянні з Солідол-Ж2 (ТОВ Агринол) – 15386,5 грн./т при терміні окупності на рівні 1,79 року;

– для однокомпонентних пластичних мастил на власній сировині, у порівнянні з ПВК Гарматне (ТОВ Агринол) – 22710 грн./т при терміні окупності на рівні 0,60 року;

– для однокомпонентних пластичних мастил при закупівлі сировини, у порівнянні з ПВК Гарматне (ТОВ Агринол) – 11310 грн./т при терміні окупності на рівні 2,05 року.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 6.

1. Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. OJ L 152, 11.6.2008, p. 1–44. Latest consolidated version: 18/09/2015. ELI: <http://data.europa.eu/eli/dir/2008/50/oj>

2. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control) Text with EEA relevance. OJ L 334, 17.12.2010, p. 17–119. Latest consolidated version: 06/01/2011. ELI: <http://data.europa.eu/eli/dir/2010/75/oj>

3. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives (Text with EEA relevance) OJ L 312, 22.11.2008, p. 3–30. Latest consolidated version: 05/07/2018. ELI: <http://data.europa.eu/eli/dir/2008/98/oj>

4. Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste. OJ L 182, 16.7.1999, p. 1–19. Latest consolidated version: 04/07/2018 ELI: <http://data.europa.eu/eli/dir/1999/31/oj>

5. Авласевич А.И. Использование отработанных масел в качестве топлива / А.И. Авласевич, И.Б. Оленев, А.С. Климов // Вестник КрасГАУ. – 2012. – №1. – С. 147–153.

6. Жакишев Б.А. Некоторые технические аспекты и экономическая целесообразность использования тепловой энергии сжигания отработанных масел в мобильных установках для сушки / Б.А. Жакишев, Ж.К. Тайбасаров, Б.Е. Рустембаев, Н.М. Каскатаев // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2–14. – С. 3029–3032.

7. Захаров С.В. Кожевников В.А. Анализ потенциала использования отработанных масел для нужд теплоснабжения [Электронный ресурс] // Московский энергетический институт ОАО «ВНИПИэнергопром». – URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/ekologo-ekonomicheskaya-otsenka-vozdeystviya->

na-okruzhayuschuyu-sredu-selskohozyaystvennoy-tehniki-v-protsesse-ekspluatatsii (дата обращения: 18.01.2016).

8. Semenyuk. N. Analysis of the efficiency of purification of gas flows in a centrifugal filter / T.Boyko, D.Skladanyy, A.Abramova, S.Plashykhin, N.Semenyuk. //Восточно-европейский журнал передовых технологий ISSN 1729-3774 – 2016. – №2/10(80). – С. 4–9.

9. Носков А.С. Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики / А.С. Носков, З.П. Пай. – Новосибирск, СО РАН, ГПНТБ, 1996. – 156 с.

10. Власов Е.А. Каталитическая очистка газовых выбросов от оксидов азота/ Материалы научно-практической конференции, посвященной 182-й годовщине образования/ Е.А. Власов, А.В. Федорова, Ю.В. Александрова // СПбГТИ(ТУ). – 2010. – С.103.

11. Моисеев М.М. Катализаторы очистки отходящих газов от оксидов азота / М.М. Моисеев, В.Н. Еремов, Е.З. Голосман, В.Т. Леонов / Тезисы докл. III-Всероссийской научной конф. «Теория и практика массообменных процессов хим. техн.». Уфа. – 2006. – С. 119–120.

12. Кузьмина Р.И. Каталитическая очистка газовых выбросов от оксидов углерода и азота / Р.И. Кузьмина, В.П. Севостьянов / Росс. хим. журн. 2000. – Т. 44. – №1. – С. 71–77.

13. Мисак Й.С. Очищення відхідних газів теплоенергетичних підприємств від діоксиду сірки, використовуючи водні розчини $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ / Й. С.Мисак, Д. С. Баранович, І. Л. Тимофєєв. // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». 2011. №712 : Теплоенергетика. Інженерія довкілля. Автоматизація. С. 22–26.

14. Соловьев А.К. Очистка дымовых газов от оксидов серы / А.К. Соловьев, В.О. Михеев, П.С. Пуликов // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2014. – № 3 (9). – С. 33–36.

15. Промислова екологія: Навчальний посібник / С.О. Апостолук, В.С. Джигирей, А.С. Апостолук та ін. – К.: Знання, 2005. – 474 с.
16. Андриадис В.Ю. Современные методы очистки воздушного бассейна нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий / В.Ю. Андриадис В.М. Кузнецова // Молодой ученый. – 2018. – №4. – С. 10–14.
17. Школьников В.М. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: [Справочник]. Изд. 2-е перераб. и доп. – М.: Издательский центр «Техинформ», 1999. – 596с.
18. Бобрышев, А.Н. Физико-механика долговечности и прочности композитных материалов [Текст] : Учебное пособие / А.Н. Бобрышев, А.Ф. Гумеров, Д.Е. Жарин [и др.] ; Министерство образования и науки РФ, ГОУ ВПО «Кам. гос. инж.-экон. акад.». – М. : Academia, 2007. – 226 с.
19. Бобрышев, А. Н. Эпоксидные и полиуретановые строительные композиты [Текст] : Учебное пособие / А.Н. Бобрышев, Д.Е. Жарин, Е.В. Кондратьева [и др.]. – Саратов : Саратов. гос. техн. университет, 2005. – 159 с.
20. Пат. 2170716 Российская Федерация, C04B26/02, B29B17/00. Песчано-полимерный материал [Текст] / Тарасенко А.М., Жуков А.И., Манес Михаэль ; патентообладатели Тарасенко А. М., Жуков А. И., Манес Михаэль. – № 2000116996/12 ; заявл. 30.06.2000 ; опубл. 20.07.2001, Бюл. № 4. – 5 с.
21. Пат. № №129097 Україна, МПК8 B29B17/00. Будівельна полімервмісна композиція / Григоров А.Б.; власник патенту Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» . Опублік. 25.10.2018. – Бюл. № 20.
22. Григоров А.Б. Утилізація відпрацьованого пластичного мастила при виробництві будівельних матеріалів / А.Б. Григоров // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2020.– № 1. – С. 67–71.
23. ДСТУ Б. В. 2.7.– 176:2008. Суміші бетонні та бетон. Загальні технічні умови. Держстандарт України. Київ, 2008. – 67 с.

24. Семенова И.Л. Коррозия и защита от коррозии : [учебное пособие] / И.Л. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. – М.: Физматлит, 2010 – 416 с.

25. Методи захисту обладнання від корозії та захист на стадії проектування [Електронний ресурс] : підр. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології», спеціалізації «Електрохімічні технології неорганічних та органічних матеріалів» / М. В. Бик, О. І. Букет, Г. С. Васильєв – Електронні текстові дані (1 файл: 8,81 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 318 с.

26. Защитные покрытия : [учебное пособие] / М. Л. Лобанов, Н. И. Кардонина, Н. Г. Россина, А. С. Юровских. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 200 с.

27. Асмол и новые изоляционные материалы для подземных трубопроводов / Н.М. Черкасов, И.Ф. Гладких, К.М. Гумеров, И.У. Субаев. – М.: Недра, 2005. – 155 с.

28. Черкасов Н.М. Опыт применения изоляционных покрытий на основе нефтеполимера асмол для ремонта магистральных трубопроводов / Н.М. Черкасов, И.Ф. Гладких, В.А. Филимонов // [Сетевое издание] Нефтегазовое дело. – 2010. – С. 1–9. Режим доступа: <http://ogbus.ru/>

29. Орлов В. А. Защитные покрытия трубопроводов : учебное пособие для вузов / В. А. Орлов. – Изд. ассоц. строит. вузов. – 2009. – 128 с.

30. Неметаллические материалы и покрытия в противокоррозионной технике / В.В. Кравцов, Н.М. Черкасов, И.Ф. Гладких, О.В. Шингаркина. – М.: Недра, 2008. – 456 с.

31. Ярцев В. П. Битумные композиты : учебное пособие для студентов, обучающихся по специальностям 270102, 270105, 270205 / В. П. Ярцев, А. В. Ерофеев. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ». – 2014. – 80 с.

32. Гиззатуллин Р.Р. Усовершенствование метода защиты магистральных трубопроводов от коррозии в трассовых условиях на основе

разработанных новых изоляционных материалов: дис. ... доктора. техн. наук: 25.00.19 / Гиззатуллин Рим Рифгатович. – Уфа., 2004. – 315с.

33. Жарский И.М., Материаловедение : [учебное пособие] / И.М. Жарский, Н.П. Иванова, Д.В. Куис, Н.А. Свидуневич - Минск : Выш. шк., 2015. – 557 с.

34. Сокова С.Д. Расчет надежности и долговечности кровель / С.Д. Сокова // Журнал «Academia. Архитектура и строительство». – 2010. – №3. – С. 633–638.

35. Официальный сайт компании ООО «СпецЭмаль». Режим доступа: <http://www.spec-ema.ru/catalog>

36. Салтанов А.В. Разработка направлений утилизации и квалифицированного использования отходов коксохимического производства: дис. ... доктора. техн. наук: 05.17.07 / Салтанов Андрей Владимирович. – Новокузнецк.- 2001. – 331с.

37. Grigorov A.B. Organic clinkering additives in coking batch: A review/ A.B. Grigorov, O. I. Zelenskii // Coke and Chemistry. – 2013. – № 56, pp. 248–252.

38. Тютюнников Ю.Б. Органічні добавки у виробництві коксу / Ю.Б. Тютюнников, Л.Г. Сінцєрова, Ю.І. Грєчко. – Київ : Техніка. –1971. – 256 с.

39. Григоров А.Б. Применение отработанных моторных для повышения спекаемости газовых углей / О.И. Зеленский, А.Б. Григоров, К.В. Шевченко // Экология и промышленность. – 2017. – № 3–4. – С. 109-113.

40. Кауфман С.И. Утилизация вторичных продуктов химических цехов коксохимического производства / С.И. Кауфман, Н.С. Кириенко, А.В. Квасов [и др.] // Кокс и химия. – 1999. – № 8. – С. 27-30.

41. Отходы цехов улавливания и сероочистки / А.Г. Старовойт, И.И. Пидгурский, Э.И. Торяник [и др.] // Кокс и химия. – 2000. – № 6. – С. 35-42.

42. Karchakova V.V. Assessing coal pitch and carbon fillers by the method used in determining the clinkering properties of coal // Journal of Coal Chemistry / V.V. Karchakova, M.A. Solov'ev, V.M. Shmalko. – 2013. – №3-4. – pp. 32-38.

43. Shmalko V, Karchakova V, Zelenskyi O et al. Determining the Filler Activity in the Sintering of Pitch Composites. Chapter in Book «Fillers». Published: February 11th 2019. Electronic resource: www.researchgate.net/publication/331073927.

44. Организация рационального дробления угольной шихты – путь к повышению качества кокса для доменной плавки / В.П. Лялюк и др. // Metallургическая и горнорудная промышленность. – 2010. – №2. – С. 48-52.

45. Степанов Ю.В. Теория и практика шихтовки в современных условиях/ Ю.В. Степанов, Н.К. Попова, Л.А. Махортова // Кокс и химия. – 2005. – №7. – С. 6-10.

46. Особенности подготовки угольных шихт для производства различных видов кокса в условиях ОАО «Ясиновский коксохимический завод» / И.В. Золотарев, А.К. Саенко, В.В.Казаков, В.Н. Дудяк, А.В. Карпов // Кокс и Химия. – 2003. – № 11. – С. 8-10.

ВИСНОВКИ

1. Вирішено важливу науково-технічну проблему, котра характеризується науковою новизною та практичним значенням, а саме: на базі розширення науково-теоретичних уявлень щодо хімічних та фізичних процесів, котрі супроводжують компаундування, диспергування та термічний вплив на пластичні та полімерні матеріали різного походження, визначено перелік сировинних матеріалів та технологічних способів отримання товарних пластичних мастил на основі наявної в Україні сировини.

2. Вперше розроблено прямий метод кількісного визначення адгезійних властивостей пластичних мастил щодо конкретних робочих поверхонь, заснований на визначенні стійкості пари «мастило – матеріал» до дії відцентрового поля. Доведено, що запропонований показник критичної швидкості обертання ротору центрифуги ($\omega_{кр}$) дозволяє адекватно оцінювати одну з найважливіших експлуатаційних властивостей пластичних мастил (зчеплення з робочою поверхнею) незалежно від їх складу з урахуванням температури та товщини шару нанесення мастила на поверхню. Застосування методу надає змогу не лише порівнювати стійкість різних мастильних матеріалів, а й обирати оптимальне пластичне мастило для конкретних поверхонь (матеріал, стан поверхні, тощо) та умов експлуатації.

3. Вперше запропоновано алгоритм цілеспрямованого визначення вихідних матеріалів для основних компонентів – дисперсійного середовища та дисперсної фази – на базі наявних ресурсів. Теоретично та практично обґрунтовано критеріальні характеристики визначення придатності матеріалів для виготовлення компонентів пластичних мастил. Визначено, що для отримання пластичних мастил з високою колоїдною стабільністю ($\leq 10\%$) та адгезійними властивостями (≥ 2600 об/хв.) для дисперсійного середовища такими показниками є вміст води, вуглеводневих фракцій з температурою кипіння до $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ та механічних домішок, для дисперсної фази – температура плавлення вихідного матеріалу. Запропоновано чисельні

значення критеріальних показників для дисперсійного середовища, % – 1,0; 2,0; 1,5 відповідно; для дисперсної фази – 110 та 140 °С. Застосування алгоритму дозволяє визначати не лише придатність матеріалу для отримання дисперсійного середовища пластичного мастила, а й технологічні принципи підготовки сировини до подальшої переробки, температурні діапазони, за яких необхідно диспергувати обраний матеріал у дисперсійному середовищі та умови застосування отриманих пластичних мастил.

4. Вперше сформульовано технологічні принципи процесу спрямованого формування властивостей пластичних мастил, отриманих з вторинної сировини. Доведено, що одним з ключових етапів є попередня підготовка основних компонентів за умови поєднання у одному технологічному процесі диспергації дисперсної фази й її рівномірний розподіл за об'ємом пластичного мастила. Досліджено різні способи диспергування дисперсної фази пластичних мастил та визначено умови (температура, тривалість технологічного процесу, хімічний склад сировинних компонентів), за яких значно підвищується реакційна здатність дисперсної фази завдяки утворенню з кожної частки гіперрадикалу, котрий взаємодіє з функціональними групами вуглеводнів дисперсійного середовища.

5. Вперше сформульовано теоретичні уявлення щодо хімізму взаємодії активних радикалів частинок дисперсної фази з реакційно активними групами вуглеводнів (аліфатичні ефіри (1180-1120 cm^{-1}), сполуки з карбонільною групою C=O (1750-1720 cm^{-1}) дисперсійного середовища пластичних мастил, яка забезпечує стабільність отриманих пластичних мастил.

6. Вперше теорію гіперрадикалізації при термомеханічній молекулярній деструкції частинок дисперсної фази застосовано для визначення типів матеріалів, придатних для використання у якості дисперсної фази пластичних мастил а також розробки технологічних засад процесів отримання пластичних мастил. Зокрема, визначено придатність полімерних матеріалів

типу ПНТ, ПВТ та ПП для отримання стійких композитів на основі вуглеводневого дисперсійного середовища мінеральної та синтетичної природи. Зокрема, підтверджено висунуте нами припущення, що під дією ультразвукового випромінювання відбувається перехід дисперсної системи у колоїдний стан, що має наслідком надмірне зниження загальної ефективної динамічної в'язкості системи (на 2,0-15,0 Па·с). Стосовно впливу температури нагріву системи, то результатами ІЧ-спектроскопії доведена відсутність термічної деструкції компонентів дисперсної системи до температури 200 °С.

7. Вперше встановлено, що при збільшенні концентрації дисперсної фази (полімерного загущувача) у пластичному мастилі від 1,0 до 10 % мас. для усіх досліджуваних типів полімеру зменшується величина його пенетрації (здійснюється перехід від класу 000 до 4, або 5 та навіть 6 за NLGI), значно поліпшується колоїдна стабільність мастил (на 5,0-12,0 % мас.), зменшується величина їх випаровуваності (на 0,15-0,18 % мас.), підвищується температура краплепадіння мастила (на 50-60 °С). Визначено граничне значення концентрації дисперсної фази, до якого відбувається поліпшення адгезійних властивостей пластичного мастила. Доведено, що оптимальною концентрацією дисперсної фази у складі мастила є: для ПНТ – 5,0 % мас.(для олив групи №1), 4,3 % мас.(для олив групи №2), 6,3 % мас.(для олив групи №3 та №4); для ПВТ – 7,0 % мас.(для олив групи №1), 5,2% мас.(для олив групи №2), 7,4% мас.(для олив групи №3 та №4); для ПП – 7,5% мас.(для олив групи №1), 6,2% мас.(для олив групи №2), 8,0% мас.(для олив групи №3 та №4).

8. Вперше визначено, що в інтервалі температур 20-100 °С найбільш характерному для застосування середньотемпературних пластичних мастил, краща колоїдна стабільність спостерігається у пластичного мастила з найбільшим значенням кінематичної в'язкості та індексу в'язкості дисперсійного середовища. Так, мастило отримане на базі відпрацьованих олив групи №2 (середнє значення кінематичної в'язкості при 100 °С

становить 30,0 мм²/с), є більш стабільним ніж мастило на базі відпрацьованих олив групи №1 (середнє значення кінематичної в'язкості при 100 °С – 13,58 мм²/с) та мастила на базі мало в'язких олив груп №3 та №4 (середнє значення кінематичної в'язкості при 100 °С становить 6,8 та 7,95 мм²/с). З підвищенням температури з 60 до 120 °С менша випаровуваність спостерігається у мастил на базі олив груп №3 та №4 (від 0,01 до 0,13 %), найбільша – у мастил на базі олив груп №1 та №2 (від 0,03 до 0,18 %), що свідчить про наявність в їх складі легкокиплячих фракцій, які накопичилися під час експлуатації.

9. Вперше визначено, що у межах використання одного типу дисперсної фази (ПНТ, ПВТ або ПП) незалежно від походження та властивостей дисперсійного середовища у співвідношеннях 10:90, 50:50 та 90:10 досліджувані мастила можна вважати повністю сумісними. При змішуванні мастил з однаковою групою дисперсійного середовища і різними типами дисперсної фази (ПНТ та ПП) у співвідношенні 10:90 їх можна вважати сумісними, у інших досліджуваних пропорціях ці мастила є умовно сумісними. Суміші мастил з ПВТ та ПНТ у пропорції 90:10 та 50:50 можна вважати сумісними, а у пропорції 10:90 – не сумісними. Вивчено, що мастила на базі дисперсійного середовища групи №1, які містять у своєму складі ПНТ, ПВТ та ПП у співвідношеннях 90:10 та 50:50 з Солідолом «Ж-2» можна вважати умовно сумісними, а у співвідношенні 10:90 – не сумісні. Зроблено висновок, що домішки Солідолу «Ж-2» до досліджуваних мастил є технологічно припустимими, якщо вони не перевищують 50 % за масою. Отримані результати надають змогу компаундувати мастила, отримані за розробленими технологічними принципами, з найширше вживаними аналогами, та запроваджувати їх без спеціальної підготовки (очищення) робочих поверхонь.

10. На основі теоретичних та практичних досліджень запропоновано гнучку технологію отримання пластичних мастил з відпрацьованих змащувальних олив та фракцій, отриманих шляхом їх термічної деструкції

при температурі 420-450 °C і атмосферному тиску, що дозволяє виробляти пластичні мастила з температурою краплепадіння у межах 95-140 °C, penetрацією при 25 °C на рівні $460-227 \text{ мм} \times 10^{-1}$, колоїдною стабільністю 3,0-18,0 % та показником зносу при постійному навантаженні 196Н та $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ на рівні 0,40-0,65 мм, що відповідає сучасним європейським вимогам до пластичних мастил. Підвищити якість, зокрема стабільність і адгезійні властивості пластичних мастил, можна за рахунок додавання наповнювачів (ВВК та ВЦ), які при концентрації 5,0-20,0 % мас. дозволяють отримати пластичні мастила з температурою краплепадіння 115-215 °C, penetрацією при 25 °C, на рівні $125-230 \text{ мм} \times 10^{-1}$, колоїдною стабільністю 1,9-4,9 % і високою водостійкістю. Отримані пластичні мастила за своїми властивостями не поступаються таким широко вживаним промисловим аналогам, як Солідол «Ж-2», АРМАТОЛ-238 та ін. На базі фракцій, отриманих при термічному крекінгу НШ при диспергуванні у них 5,0-10 % мас. полімерної дисперсної фази, можна отримати пластичні мастила з penetрацією при 25°C - $135-360 \text{ мм} \times 10^{-1}$, температурою краплепадіння 94-139 °C і адгезійними властивостями 3900-4950 об/хв., які виступають аналогами промислових мастил ЗЕС та ПВК гарматне.

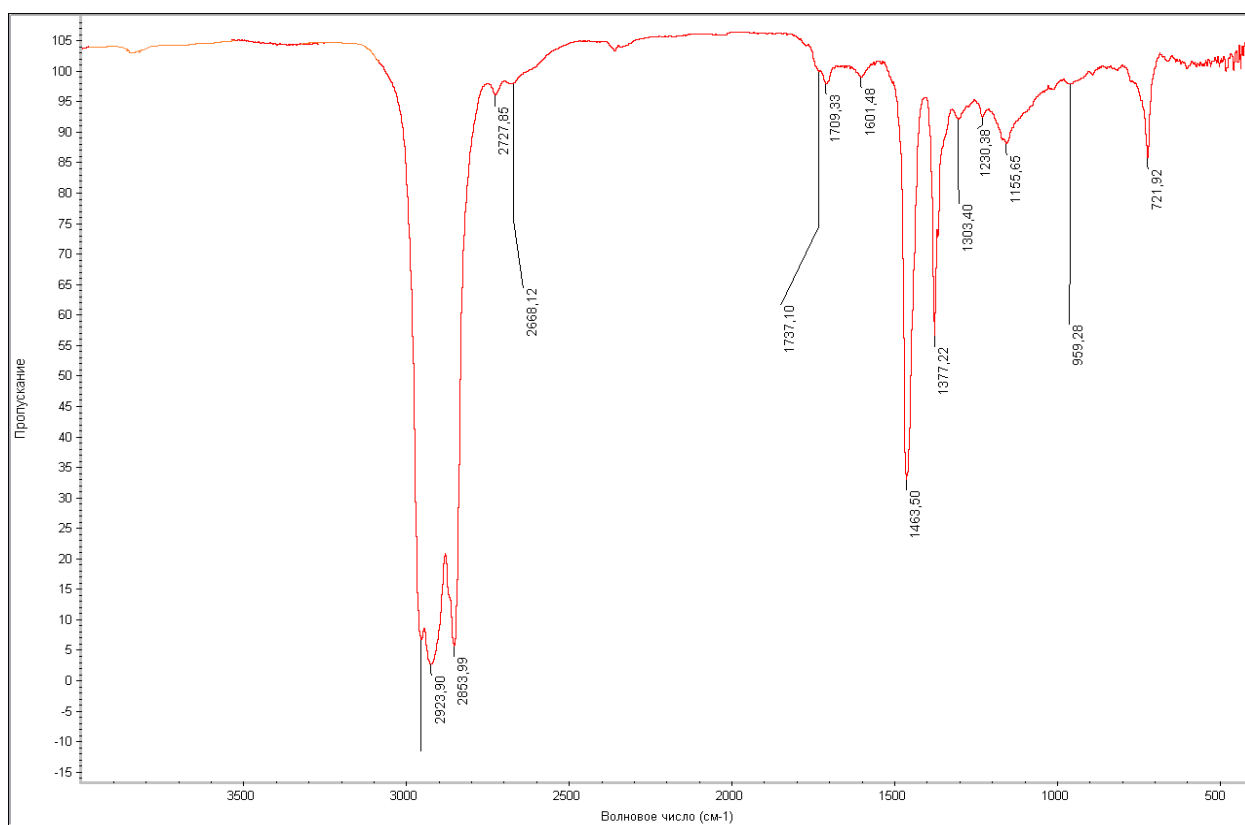
11. Вперше запропоновано технологію отримання однокомпонентних пластичних мастил з вторинної полімерної сировини (ПВТ, ПНТ, ПП та ПС), яка не потребує використання базової оливи. Ця технологія базується на процесі термічної деструкції полімерної сировини, у реакторі періодичної дії при атмосферному тиску та температурі 280-360 °C і дозволяє отримати фракції з температурою початку кипіння 200-320 °C. Після охолодження і гомогенізації ці фракції набувають властивостей (клас NLGI від 3 до 5, температура краплепадіння 56-110 °C, адгезійні властивості від 5000 до 8000 об/хв.) і за своїми властивостями не поступаються таким поширеним промисловим аналогам, як ЗЕС, ПВК гарматна та NYCO 65 VASELINE (TECHNICAL PETROLATUM (GREASE)).

12. Запропоновано шляхи утилізації повторно відпрацьованих пластичних мастил, отриманих з вторинної сировини, які представлені технологіями отримання з мастил компонентів палива, або будівельних матеріалів.

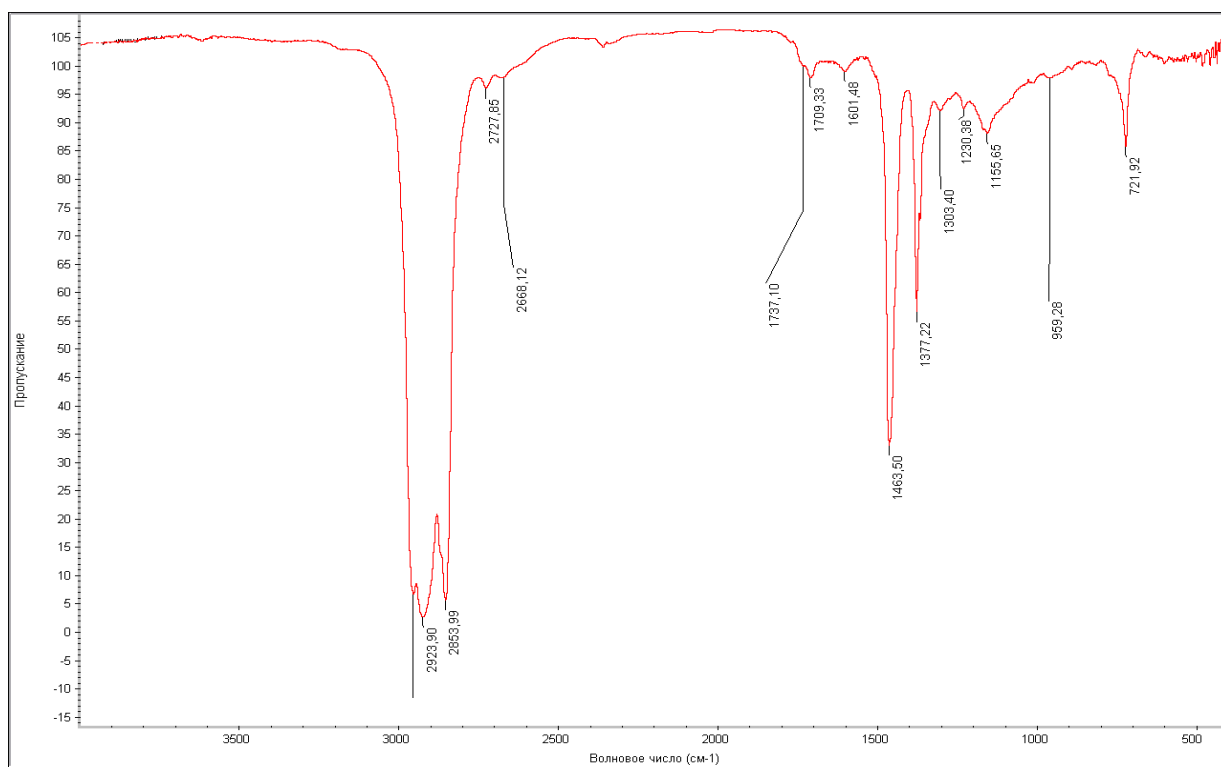
13. Очікуваний економічний ефект від впровадження у виробництво пластичних мастил з вторинної сировини за розробленими технологічними принципами складає: для двохкомпонентних пластичних мастил на власній сировині – 24944,5 грн./т, при закупівлі сировини – 15386,5 грн./т; для однокомпонентних пластичних мастил на власній сировині – 22710 грн./т, при закупівлі сировини – 11310 грн./т.

14. Отримані результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі на кафедрі технології переробки нафти, газу і твердого палива НТУ «ХП», на кафедрі технічної експлуатації та сервісу автомобілів «ХНАДУ», на кафедрі хімічної технології переробки нафти і газу Національного університету «Львівська політехніка» а також використані на підприємствах ТОВ «Сєверодонецький АБЗ» (м. Сєверодонецьк), ТОВ «Хімконсалтинг Трейд» (м. Люботин) та ТОВ «Краснокутський агрошляхбуд» (с. Сонцедарівка, Харківської області).

ДОДАТОК А
РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОБ ВЗО З ВИКОРИСТАННЯМ
ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ

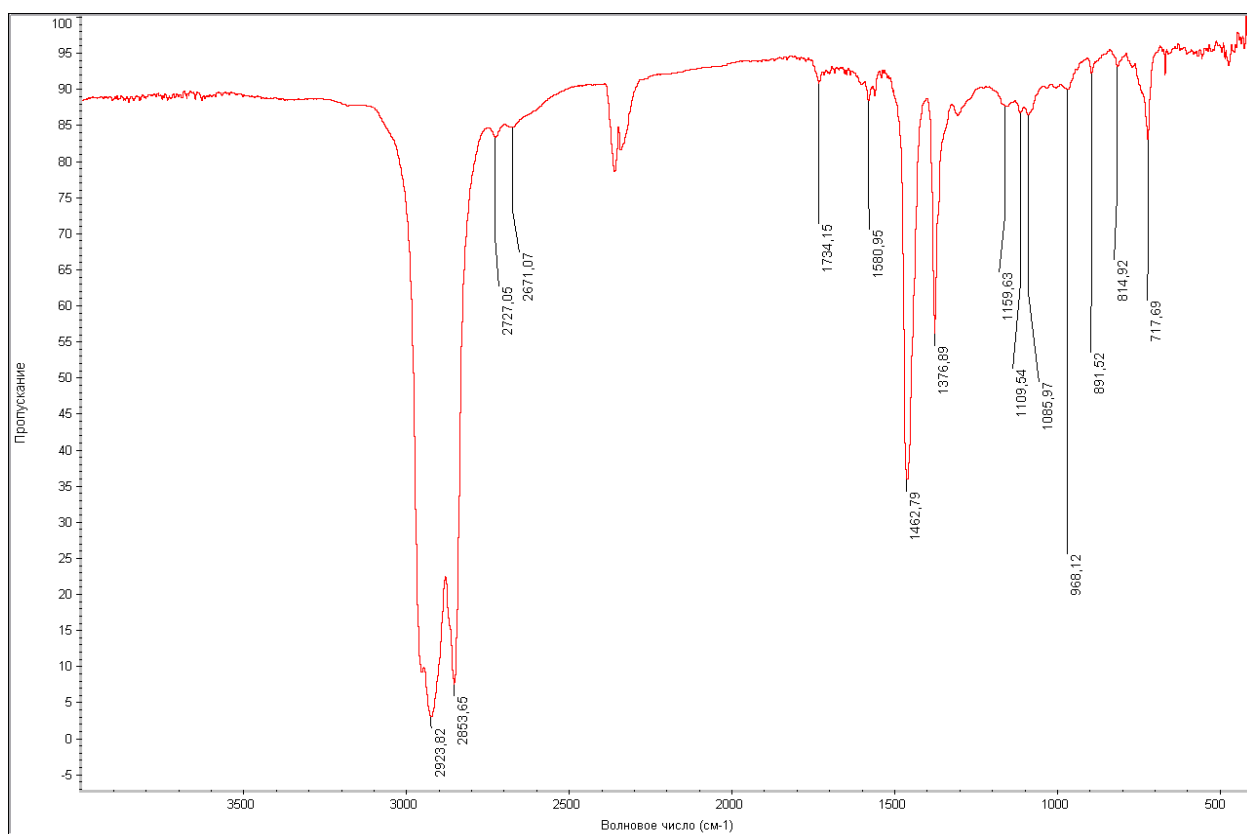


а)

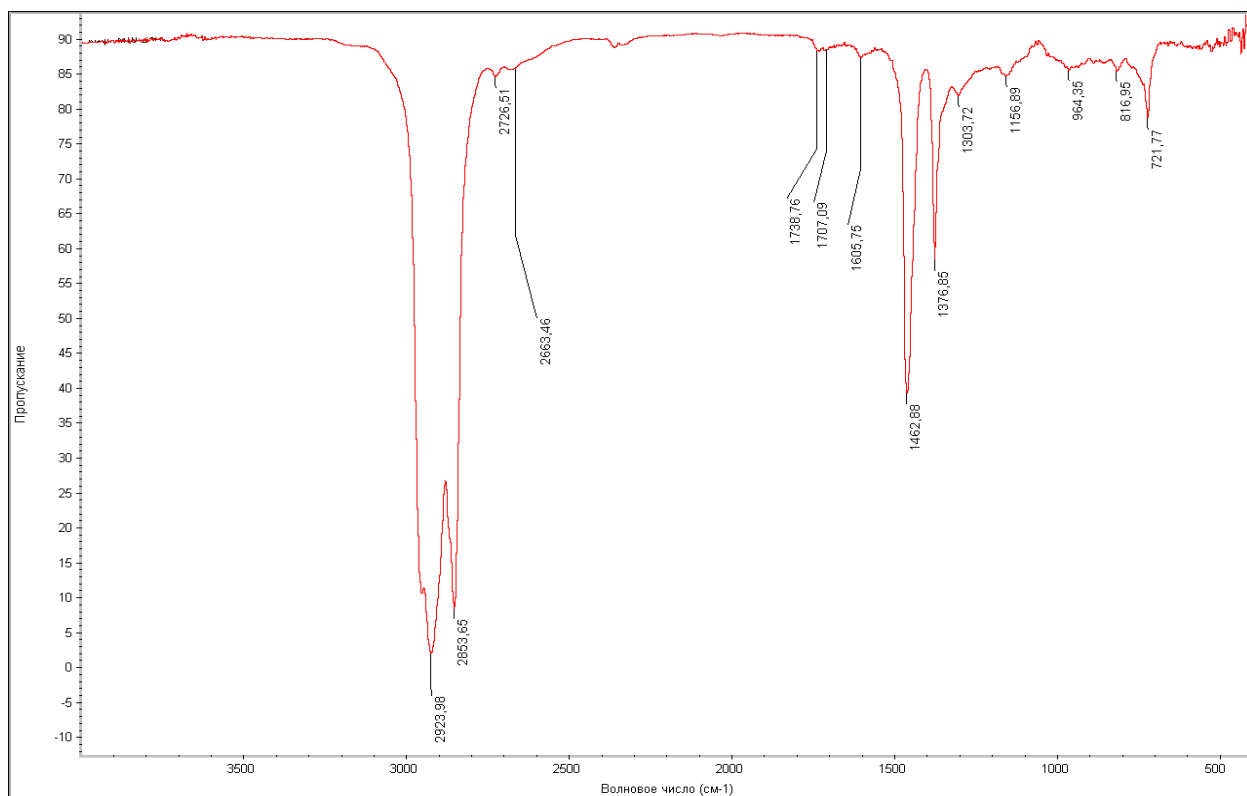


б)

Рис. А.1. ІЧ-спектр на КВг для ДС групи №1: а) до обробки; б) після обробки при 200 °С

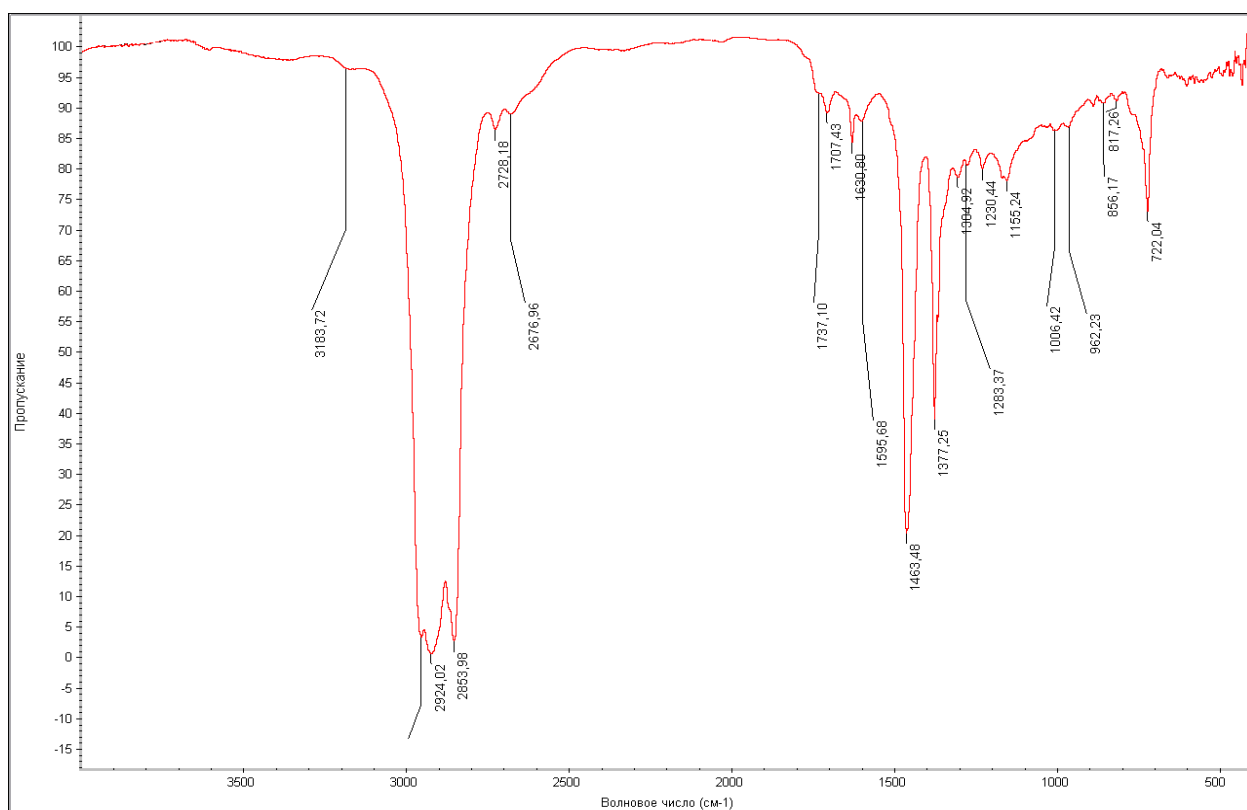


а)

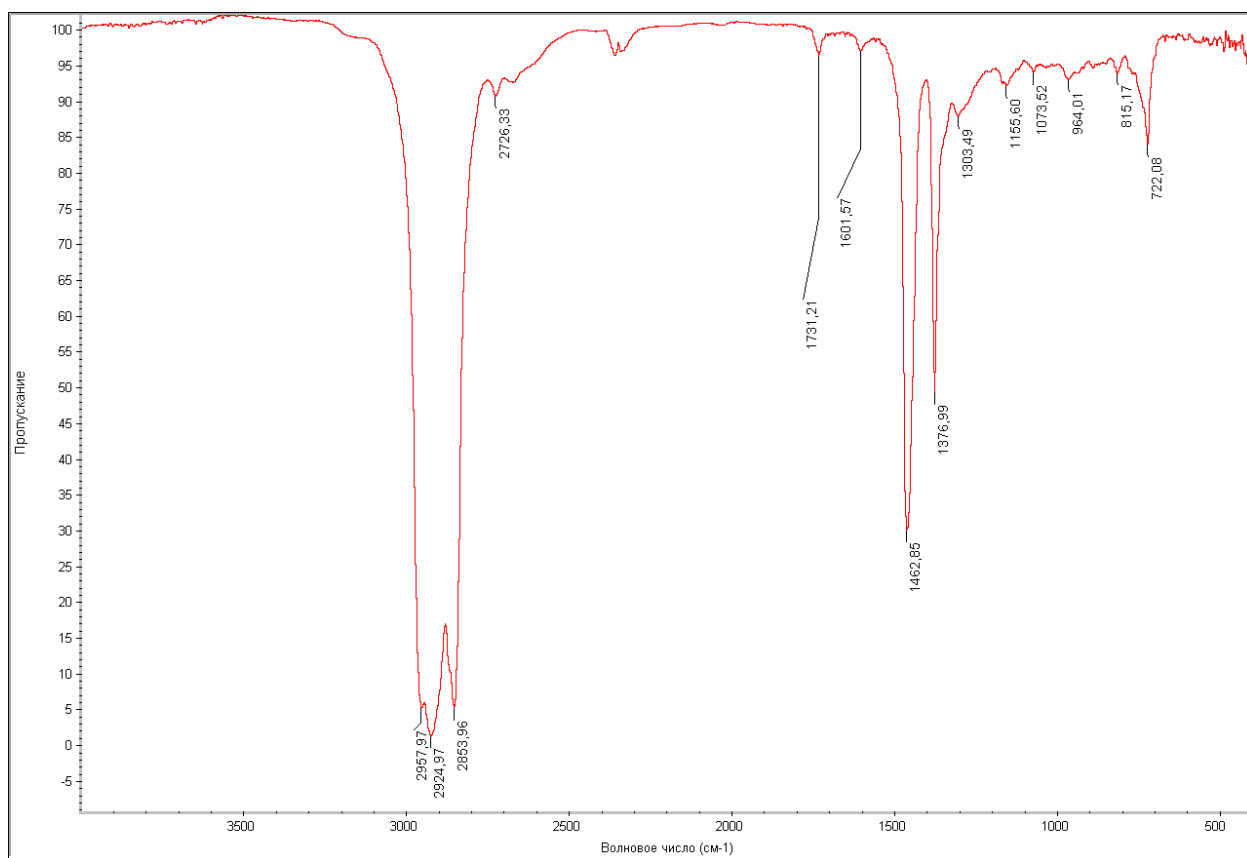


б)

Рис. А.2. ІЧ-спектр на КВг для ДС групи №2: а) до обробки; б) після обробки при 200 °С

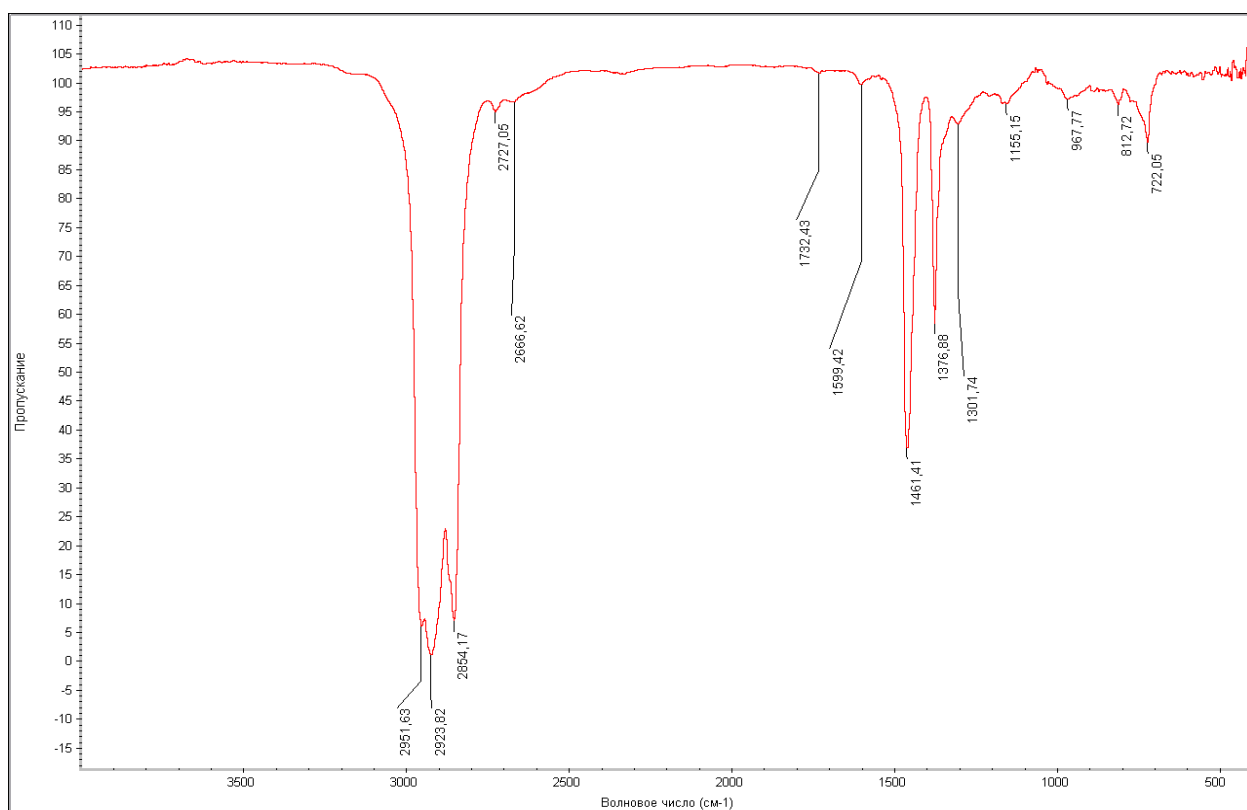


а)

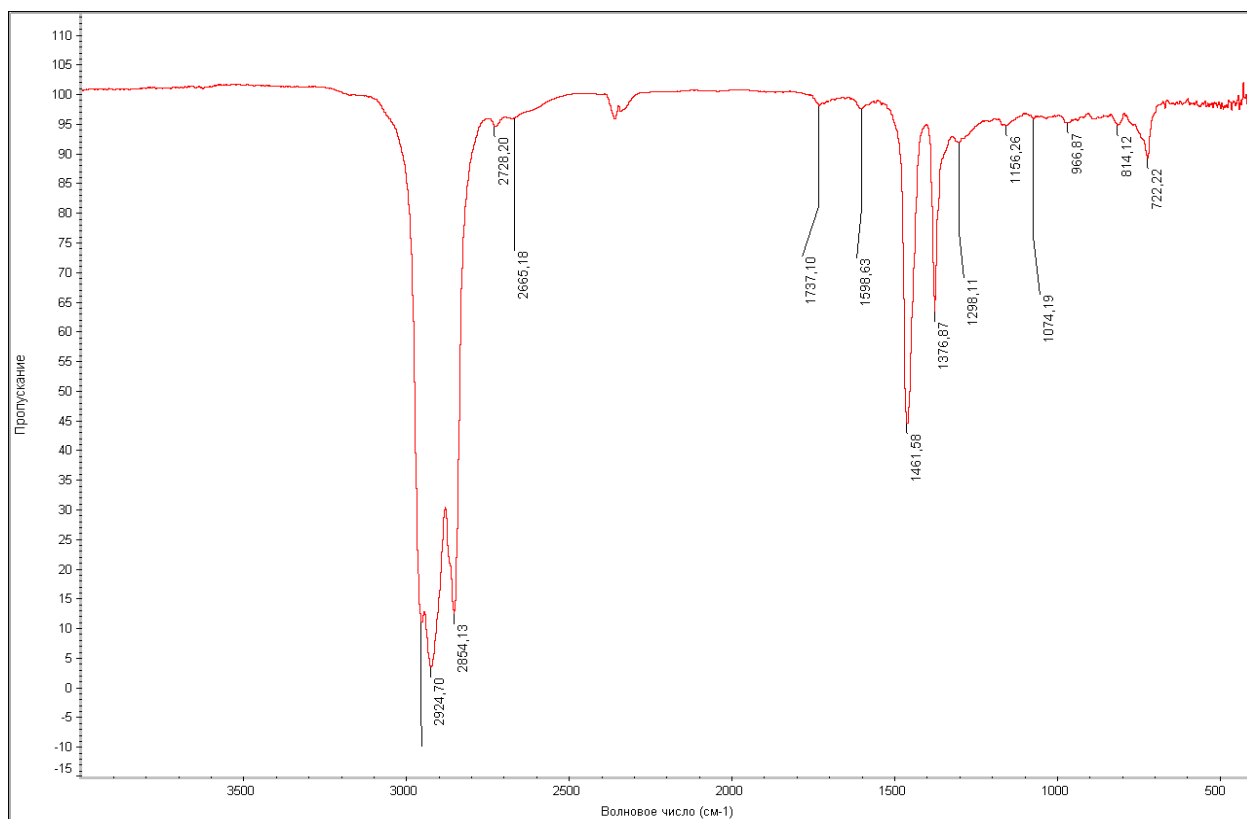


б)

Рис. А.3. ІЧ-спектр на КВг для ДС групи №3: а) до обробки; б) після обробки при 200 °С



а)



б)

Рис. А.4. ІЧ-спектр на КВг для ДС групи №4: а) до обробки; б) після обробки при 200 °С

ДОДАТОК Б
РОЗРАХУНОК КОРЕЛЯЦІЙНОГО ЗВ'ЯЗКУ МІЖ ПОКАЗНИКАМИ
ЯКОСТІ ПМ

Таблиця Б.1

Значення індексу кореляції для показників якості
отриманих ПМ

№ п/п	Найменування пари змінних показників	Індекс кореляції, R при $r=0,95$ для ПМ з полімерною ДФ		
		ПНТ	ПВТ	ПП
1.	$X_B - X_{\Pi}$	0,99	0,99	0,99
2.	$X_{KC} - X_B$	0,97	0,95	0,96
3.	$t_{KP} - X_B$	-0,90	-0,98	-0,93
4.	$t_{CP} - X_B$	-0,92	-0,99	-0,95
5.	$X_{KC} - X_{\Pi}$	0,66	0,62	0,65
6.	$t_{KP} - X_{\Pi}$	-0,88	-0,96	-0,91
7.	$t_{CP} - X_{\Pi}$	-0,96	-0,90	-0,94
8.	$t_{KP} - X_{KC}$	-0,98	-0,97	-0,98
9.	$t_{CP} - X_{KC}$	-0,99	-0,99	-0,99
10.	$t_{CP} - t_{KP}$	0,99	0,99	0,98

ДОДАТОК В
РІВНЯННЯ РЕГРЕСІЇ ДЛЯ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ ПМ
ВІД КОНЦЕНТРАЦІЇ ДФ

Таблиця В.1

Рівняння регресії для залежності $\overline{x_{\text{КС}}}$ ПМ від величини k

Номер групи ДС	ДФ	Рівняння регресії при $r=0,95$	R^2
№1	ПНТ	$\overline{x_{\text{КС}}} = 0,1471 \times k^2 - 2,455 \times k + 17,732$	0,9600
	ПВТ	$\overline{x_{\text{КС}}} = 0,1391 \times k^2 - 2,3547 \times k + 21,431$	0,9796
	ПП	$\overline{x_{\text{КС}}} = 0,1369 \times k^2 - 2,3308 \times k + 22,283$	0,9794
№2	ПНТ	$\overline{x_{\text{КС}}} = 0,0658 \times k^2 - 1,669 \times k + 12,363$	0,9789
	ПВТ	$\overline{x_{\text{КС}}} = 0,0864 \times k^2 - 1,8985 \times k + 15,768$	0,9661
	ПП	$\overline{x_{\text{КС}}} = 0,053 \times k^2 - 1,5524 \times k + 16,6$	0,9931
№3	ПНТ	$\overline{x_{\text{КС}}} = 0,1097 \times k^2 - 2,1445 \times k + 23,365$	0,9535
	ПВТ	$\overline{x_{\text{КС}}} = 0,082 \times k^2 - 1,8989 \times k + 25,745$	0,9733
	ПП	$\overline{x_{\text{КС}}} = 0,0601 \times k^2 - 1,767 \times k + 27,141$	0,9894
№4	ПНТ	$\overline{x_{\text{КС}}} = 0,1621 \times k^2 - 2,9713 \times k + 23,429$	0,9896
	ПВТ	$\overline{x_{\text{КС}}} = 0,085 \times k^2 - 2,2438 \times k + 25,627$	0,9761
	ПП	$\overline{x_{\text{КС}}} = 0,0745 \times k^2 - 2,0669 \times k + 26,382$	0,9758

Таблиця В.2

Рівняння регресії для залежності $\overline{x_{\text{П}}}$ ПМ від величини k

Номер групи ДС	ДФ	Рівняння регресії при $r=0,95$	R^2
№1	ПНТ	$\overline{x_{\text{П}}} = 0,8517 \times k^2 - 38,439 \times k + 396,14$	0,9659
	ПВТ	$\overline{x_{\text{П}}} = 0,8114 \times k^2 - 39,621 \times k + 467,17$	0,9991

Продовження табл. В.2

	ПП	$\overline{x_n} = 0,9497 \times k^2 - 39,674 \times k + 479,36$	0,9978
№2	ПНТ	$\overline{x_n} = 1,0827 \times k^2 - 39,307 \times k + 338,95$	0,9944
	ПВТ	$\overline{x_n} = 1,3079 \times k^2 - 44,869 \times k + 402,59$	0,9810
	ПП	$\overline{x_n} = 1,9011 \times k^2 - 54,612 \times k + 476,02$	0,9885
№3	ПНТ	$\overline{x_n} = 0,8524 \times k^2 - 41,39 \times k + 471,06$	0,9718
	ПВТ	$\overline{x_n} = 0,4622 \times k^2 - 33,438 \times k + 484,47$	0,9786
	ПП	$\overline{x_n} = 0,8714 \times k^2 - 37,772 \times k + 512,75$	0,9898
№4	ПНТ	$\overline{x_n} = 1,7124 \times k^2 - 50,732 \times k + 467,19$	0,9833
	ПВТ	$\overline{x_n} = 1,0988 \times k^2 - 41,366 \times k + 477,87$	0,9948
	ПП	$\overline{x_n} = 1,0149 \times k^2 - 39,021 \times k + 488,56$	0,9971

Таблиця В.3

Рівняння регресії для залежності $\overline{x_b}$ ПМ від величини k

Номер групи ДС	ДФ	Рівняння регресії при p=0,95	R ²
№1	ПНТ	$\overline{x_b} = 0,0016 \times k^2 - 0,0419 \times k + 0,3945$	0,9932
	ПВТ	$\overline{x_b} = 0,0011 \times k^2 - 0,0353 \times k + 0,4082$	0,9955
	ПП	$\overline{x_b} = 0,0009 \times k^2 - 0,0319 \times k + 0,4235$	0,9971
№2	ПНТ	$\overline{x_b} = 0,0024 \times k^2 - 0,0563 \times k + 0,5628$	0,9756
	ПВТ	$\overline{x_b} = 0,0022 \times k^2 - 0,056 \times k + 0,6083$	0,9971
	ПП	$\overline{x_b} = 0,0015 \times k^2 - 0,048 \times k + 0,6171$	0,9989
№3	ПНТ	$\overline{x_b} = 0,0008 \times k^2 - 0,0236 \times k + 0,2399$	0,9718
	ПВТ	$\overline{x_b} = 0,0007 \times k^2 - 0,0234 \times k + 0,2499$	0,9702
	ПП	$\overline{x_b} = 0,001 \times k^2 - 0,0273 \times k + 0,2721$	0,9825
№4	ПНТ	$\overline{x_b} = 0,0016 \times k^2 - 0,0362 \times k + 0,3261$	0,9792
	ПВТ	$\overline{x_b} = 0,0018 \times k^2 - 0,0389 \times k + 0,3492$	0,9616
	ПП	$\overline{x_b} = 0,0022 \times k^2 - 0,0422 \times k + 0,3697$	0,9485

Таблиця В.4

Рівняння регресії для залежності $\overline{t_{кр}}$ ПМ від величини k

Номер групи ДС	ДФ	Рівняння регресії при p=0,95	R ²
№1	ПНТ	$\overline{t_{кр}} = -1,0293 \times k^2 + 17,455 \times k + 51,312$	0,8388
	ПВТ	$\overline{t_{кр}} = -1,3897 \times k^2 + 22,523 \times k + 19,221$	0,8097
	ПП	$\overline{t_{кр}} = -1,203 \times k^2 + 18,472 \times k + 73,414$	0,9486
№2	ПНТ	$\overline{t_{кр}} = -0,9692 \times k^2 + 17,122 \times k + 52,629$	0,8466
	ПВТ	$\overline{t_{кр}} = -1,3525 \times k^2 + 22,071 \times k + 22,203$	0,8191
	ПП	$\overline{t_{кр}} = -1,2122 \times k^2 + 18,529 \times k + 74,658$	0,9412
№3	ПНТ	$\overline{t_{кр}} = -1,004 \times k^2 + 17,18 \times k + 50,614$	0,8364
	ПВТ	$\overline{t_{кр}} = -1,3897 \times k^2 + 22,523 \times k + 18,221$	0,8097
	ПП	$\overline{t_{кр}} = -1,1497 \times k^2 + 17,802 \times k + 69,94$	0,9499
№4	ПНТ	$\overline{t_{кр}} = -1,0025 \times k^2 + 17,257 \times k + 50,555$	0,8386
	ПВТ	$\overline{t_{кр}} = -1,4019 \times k^2 + 22,924 \times k + 17,583$	0,8261
	ПП	$\overline{t_{кр}} = -1,1321 \times k^2 + 17,661 \times k + 70,427$	0,9407

Таблиця В.5

Рівняння регресії для залежності $\overline{t_{сп}}$ ПМ від величини k

Номер групи ДС	ДФ	Рівняння регресії при p=0,95	R ²
№1	ПНТ	$\overline{t_{сп}} = -1,468 \times k^2 + 21,925 \times k + 40,612$	0,8394
	ПВТ	$\overline{t_{сп}} = -1,7007 \times k^2 + 25,418 \times k + 6,0101$	0,8291
	ПП	$\overline{t_{сп}} = -1,2574 \times k^2 + 19,34 \times k + 64,904$	0,9439

Продовження табл. В.5

№2	ПНТ	$\overline{t_{\text{сп}}} = -1,4868 \times k^2 + 22,264 \times k + 41,142$	0,8496
	ПВТ	$\overline{t_{\text{сп}}} = -1,7041 \times k^2 + 25,488 \times k + 8,17$	0,8521
	ПП	$\overline{t_{\text{сп}}} = -1,236 \times k^2 + 19,382 \times k + 65,298$	0,9386
№3	ПНТ	$\overline{t_{\text{сп}}} = -1,4511 \times k^2 + 21,734 \times k + 36,182$	0,858
	ПВТ	$\overline{t_{\text{сп}}} = -1,6126 \times k^2 + 24,19 \times k + 4,5519$	0,8341
	ПП	$\overline{t_{\text{сп}}} = -1,2953 \times k^2 + 19,743 \times k + 61,006$	0,958
№4	ПНТ	$\overline{t_{\text{сп}}} = -1,4296 \times k^2 + 21,276 \times k + 38,576$	0,852
	ПВТ	$\overline{t_{\text{сп}}} = -1,6516 \times k^2 + 24,79 \times k + 4,6715$	0,8505
	ПП	$\overline{t_{\text{сп}}} = -1,3168 \times k^2 + 20,201 \times k + 60,613$	0,9606

ДОДАТОК Г
РІВНЯННЯ РЕГРЕСІЇ ДЛЯ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ АДГЕЗІЙНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ ПМ ВІД ТОВЩИНИ ШАРУ ПМ
ТА ТЕМПЕРАТУРИ

Таблиця Г.1

Результати визначення адгезійних властивостей при 20°C

Проба	Рівняння регресії для режимів експлуатації при p=0,95		R ²
	Раціональний	Екстремальний	
ПНТ			
ПМ на базі ДС групи №1 при товщині шару: 0,1 мм 0,5мм 1,0мм	$A = -5E-06 \times x^2 + 0,015 \times x + 90$	$A = 2E-05 \times x^2 - 0,1492 \times x + 399,15$	0,98
	$A = -4E-05 \times \omega^2 + 0,1263 \times \omega + 17,5$	$A = 7E-06 \times \omega^2 - 0,0678 \times \omega + 181,11$	0,97
	$A = -4E-05 \times \omega^2 + 0,1174 \times \omega + 24,083$	$A = 6E-06 \times \omega^2 - 0,0645 \times \omega + 176,18$	0,96
ПМ на базі ДС групи №2 при товщині шару: 0,1 мм 0,5мм 1,0мм	$A = -9E-06 \times \omega^2 + 0,0344 \times \omega + 74,958$	$A = 4E-06 \times \omega^2 - 0,0522 \times \omega + 197,04$	0,97
	$A = -2E-05 \times \omega^2 + 0,0661 \times \omega + 57,632$	$A = 1E-05 \times \omega^2 - 0,0971 \times \omega + 244,34$	0,96
	$A = -2E-05 \times \omega^2 + 0,0696 \times \omega + 55,292$	$A = 1E-05 \times \omega^2 - 0,1 \times \omega + 250,94$	0,97

Продовження табл. Г.1

ПМ на базі ДС групи №3 при товщині шару: 0,1 мм 0,5мм 1,0мм	$A = -2E-05 \times \omega^2 +$	$A = 4E-06 \times \omega^2 -$	0,97
	$+0,0643 \times \omega + 58,44$	$-0,0487 \times \omega + 155,86$	
	$A = -5E-05 \times \omega^2 +$	$A = 8E-06 \times \omega^2 -$	0,96
	$+0,1532 \times \omega + 1,1877$	$-0,0802 \times \omega + 195,82$	
	$A = -5E-05 \times \omega^2 +$	$A = 9E-06 \times \omega^2 -$	0,98
	$+0,1425 \times \omega + 9,0115$	$-0,0852 \times \omega + 204,02$	
ПМ на базі ДС групи №4 при товщині шару: 0,1 мм 0,5мм 1,0мм	$A = -2E-05 \times \omega^2 +$	$A = 5E-06 \times \omega^2 -$	0,96
	$+0,057 \times \omega + 63,3$	$-0,0507 \times \omega + 162,3$	
	$A = -3E-05 \times \omega^2 +$	$A = 3E-06 \times \omega^2 -$	0,98
	$+0,071 \times \omega + 56,69$	$-0,0336 \times \omega + 94,31$	
	$A = -3E-05 \times \omega^2 +$	$A = 4E-06 \times \omega^2 -$	0,98
	$+0,0757 \times \omega + 52,85$	$-0,0389 \times \omega + 102,98$	
ПП			
ПМ на базі ДС групи №1 при товщині шару: 0,1 мм 0,5мм 1,0мм	$A = -7E-06 \times \omega^2 +$	$A = 2E-05 \times \omega^2 -$	0,97
	$0,0186 \times \omega + 87,6$	$0,1804 \times \omega + 451,8$	
	$A = -4E-05 \times \omega^2 +$	$A = 5E-06 \times \omega^2 -$	0,98
	$0,087 \times \omega + 54$	$0,0495 \times \omega + 114,08$	
	$A = -3E-05 \times \omega^2 +$	$A = 5E-06 \times \omega^2 -$	0,97
	$0,061 \times \omega + 72,01$	$0,0433 \times \omega + 98,295$	

Продовження табл. Г.1

ПМ на базі ДС групи №2 при товщині шару: 0,1 мм 0,5мм 1,0мм	$A = -9E-06 \times \omega^2 + 0,031 \times \omega + 77,213$ $A = -2E-05 \times \omega^2 + 0,0649 \times \omega + 59,4$ $A = -2E-05 \times \omega^2 + 0,0479 \times \omega + 73,4$	$A = 2E-05 \times \omega^2 - 0,1158 \times \omega + 337,35$ $A = 7E-06 \times \omega^2 - 0,0705 \times \omega + 180,9$ $A = 4E-06 \times \omega^2 - 0,0416 \times \omega + 113,72$	0,98 0,96 0,95
ПМ на базі ДС групи №3 при товщині шару: 0,1 мм 0,5мм 1,0мм	$A = -3E-05 \times \omega^2 + 0,065 \times \omega + 59,753$ $A = -4E-05 \times \omega^2 + 0,078 \times \omega + 57$ $A = -3E-05 \times \omega^2 + 0,069 \times \omega + 64,0$	$A = 4E-06 \times \omega^2 - 0,0502 \times \omega + 154,6$ $A = 7E-06 \times \omega^2 - 0,0674 \times \omega + 156,05$ $A = 8E-06 \times \omega^2 - 0,0739 \times \omega + 163,93$	0,98 0,97 0,96
ПМ на базі ДС групи №4 при товщині шару: 0,1 мм 0,5мм 1,0мм	$A = -2E-05 \times \omega^2 + 0,0629 \times \omega + 60,803$ $A = -3E-05 \times \omega^2 + 0,068 \times \omega + 63$ $A = -3E-05 \times \omega^2 + 0,059 \times \omega + 70,0$	$A = 4E-06 \times \omega^2 - 0,0467 \times \omega + 150,6$ $A = 7E-06 \times \omega^2 - 0,0656 \times \omega + 154,68$ $A = 8E-06 \times \omega^2 - 0,0714 \times \omega + 162,54$	0,97 0,95 0,94

Продовження табл. Г.1

ПВТ			
ПМ на базі ДС групи №1 при товщині шару: 0,1 мм 0,5мм 1,0мм	$A = -1E-05 \times \omega^2 + 0,0432 \times \omega + 65,915$	$A = 2E-05 \times \omega^2 - 0,188 \times \omega + 474$	0,95
	$A = -3E-05 \times \omega^2 + 0,0832 \times \omega + 49,102$	$A = 7E-06 \times \omega^2 - 0,0642 \times \omega + 163,94$	0,97
	$A = -3E-05 \times \omega^2 + 0,0662 \times \omega + 61,353$	$A = 5E-06 \times \omega^2 - 0,0572 \times \omega + 151,53$	0,97
ПМ на базі ДС групи №2 при товщині шару: 0,1 мм 0,5мм 1,0мм	$A = -9E-06 \times \omega^2 + 0,0326 \times \omega + 75,763$	$A = 1E-05 \times \omega^2 - 0,1148 \times \omega + 337,13$	0,98
	$A = -3E-05 \times \omega^2 + 0,0718 \times \omega + 53,8$	$A = 7E-06 \times \omega^2 - 0,0648 \times \omega + 174,28$	0,96
	$A = -3E-05 \times \omega^2 + 0,0668 \times \omega + 58,48$	$A = 4E-06 \times \omega^2 - 0,0439 \times \omega + 125,92$	0,95
ПМ на базі ДС групи №3 при товщині шару: 0,1 мм 0,5мм 1,0мм	$A = -2E-05 \times \omega^2 + 0,0404 \times \omega + 76,68$	$A = 8E-06 \times \omega^2 - 0,0789 \times \omega + 213,68$	0,96
	$A = -5E-05 \times \omega^2 + 0,109 \times \omega + 36$	$A = 9E-06 \times \omega^2 - 0,0778 \times \omega + 175,42$	0,95
	$A = -4E-05 \times \omega^2 + 0,1 \times \omega + 43$	$A = 9E-06 \times \omega^2 - 0,0821 \times \omega + 180,26$	0,94

Продовження табл. Г.1

ПМ на базі ДС групи №4 при товщині шару: 0,1 мм			
0,5мм	$A = -2E-05 \times \omega^2 + 0,0554 \times \omega + 65,48$	$A = 3E-06 \times \omega^2 - 0,0407 \times \omega + 136,9$	0,97
1,0мм	$A = -4E-05 \times \omega^2 + 0,096 \times \omega + 43$	$A = 9E-06 \times \omega^2 - 0,0788 \times \omega + 181,65$	0,96
	$A = -4E-05 \times \omega^2 + 0,092 \times \omega + 47$	$A = 1E-05 \times \omega^2 - 0,0864 \times \omega + 192,77$	0,96

Таблиця Г.2.

Результати визначення адгезійних властивостей при товщині шару 0,1мм

Проба	Рівняння регресії для режимів експлуатації при p=0,95		R ²
	Раціональний	Екстремальний	
ПНТ			
ПМ на базі ДС групи №1 при температурі:			
20°C	$A = -5E-06 \times \omega^2 + 0,015 \times \omega + 90$	$A = 2E-05 \times \omega^2 - 0,1492 \times \omega + 399,15$	0,97
50°C	$A = -5E-06 \times \omega^2 + 0,0125 \times \omega + 92,36$	$A = 2E-05 \times \omega^2 - 0,1681 \times \omega + 438,2$	0,95
100°C	$A = -5E-06 \times x^2 + 0,0091 \times \omega + 95,95$	$A = 2E-05 \times \omega^2 - 0,2101 \times \omega + 509,98$	0,94

Продовження табл. Г.2

ПМ на базі ДС групи №2 при температурі: 20°C 50°C 100°C	$A = -9E-06 \times \omega^2 + 0,0344 \times \omega + 74,958$	$A = 4E-06 \times \omega^2 - 0,0522 \times \omega + 197,04$	0,92
	$A = -3E-06 \times \omega^2 + 0,0033 \times \omega + 100,12$	$A = 6E-06 \times \omega^2 - 0,0752 \times \omega + 249,85$	0,95
	$A = -4E-06 \times \omega^2 + 0,0027 \times \omega + 101,5$	$A = 1E-05 \times \omega^2 - 0,1122 \times \omega + 313$	0,96
ПМ на базі ДС групи №3 при температурі: 20°C 50°C 100°C	$A = -2E-05 \times \omega^2 + 0,0643 \times \omega + 58,44$	$A = 4E-06 \times \omega^2 - 0,0487 \times \omega + 155,86$	0,97
	$A = -2E-05 \times \omega^2 + 0,0388 \times \omega + 81,318$	$A = 1E-05 \times \omega^2 - 0,116 \times \omega + 257,38$	0,96
	$A = -7E-05 \times \omega^2 + 0,169 \times \omega + 5,01$	$A = 8E-06 \times \omega^2 - 0,0727 \times \omega + 158,38$	0,97
ПМ на базі ДС групи №4 при температурі: 20°C 50°C 100°C	$A = -2E-05 \times \omega^2 + 0,057 \times \omega + 63,3$	$A = 5E-06 \times \omega^2 - 0,0507 \times \omega + 162,3$	0,93
	$A = -2E-05 \times \omega^2 + 0,0465 \times \omega + 73,227$	$A = 1E-05 \times \omega^2 - 0,1067 \times \omega + 252,08$	0,96
	$A = -6E-05 \times \omega^2 + 0,141 \times \omega + 21$	$A = 8E-06 \times \omega^2 - 0,0758 \times \omega + 171,95$	0,93

Продовження табл. Г.2

ПВТ			
ПМ на базі ДС групи №1 при температурі: 20°C 50°C 100°C	$A = -1E-05 \times \omega^2 + 0,0432 \times \omega + 65,915$	$A = 2E-05 \times \omega^2 - 0,188 \times \omega + 474$	0,95
	$A = -1E-05 \times \omega^2 + 0,0387 \times \omega + 71,116$	$A = 2E-05 \times \omega^2 - 0,2039 \times \omega + 498,5$	0,96
	$A = -1E-05 \times \omega^2 + 0,0281 \times \omega + 82,99$	$A = 2E-05 \times \omega^2 - 0,1647 \times \omega + 404,15$	0,97
ПМ на базі ДС групи №2 при температурі: 20°C 50°C 100°C	$A = -9E-06 \times \omega^2 + 0,0326 \times \omega + 75,763$	$A = 1E-05 \times \omega^2 - 0,1148 \times \omega + 337,13$	0,98
	$A = -1E-05 \times \omega^2 + 0,0291 \times \omega + 80,645$	$A = 1E-05 \times \omega^2 - 0,1438 \times \omega + 379,28$	0,96
	$A = -9E-06 \times \omega^2 + 0,0175 \times \omega + 92,805$	$A = 1E-05 \times \omega^2 - 0,1354 \times \omega + 343,92$	0,95
ПМ на базі ДС групи №3 при температурі: 20°C 50°C 100°C	$A = -2E-05 \times \omega^2 + 0,0404 \times \omega + 76,68$	$A = 8E-06 \times \omega^2 - 0,0789 \times \omega + 213,68$	0,95
	$A = -3E-05 \times \omega^2 + 0,0748 \times \omega + 56,508$	$A = 1E-05 \times \omega^2 - 0,1125 \times \omega + 246,83$	0,96
	$A = -7E-05 \times \omega^2 + 0,162 \times \omega + 9,02$	$A = 8E-06 \times \omega^2 - 0,072 \times \omega + 152,2$	0,97

Продовження табл. Г.2

ПМ на базі ДС групи №4 при температурі: 20°C 50°C 100°C	$A = -2E-05 \times \omega^2 + 0,0554 \times \omega + 65,48$ $A = -3E-05 \times \omega^2 + 0,0709 \times \omega + 56,958$ $A = -2E-05 \times \omega^2 + 0,0196 \times \omega + 100,55$	$A = 3E-06 \times \omega^2 - 0,0407 \times \omega + 136,9$ $A = 9E-06 \times \omega^2 - 0,0837 \times \omega + 202,86$ $A = 1E-05 \times \omega^2 - 0,0835 \times \omega + 182,97$	0,96 0,97 0,97
ПП			
ПМ на базі ДС групи №1 при температурі: 20°C 50°C 100°C	$A = -7E-06 \times \omega^2 + 0,0186 \times \omega + 87,6$ $A = -1E-05 \times \omega^2 + 0,0324 \times \omega + 77,328$ $A = -2E-05 \times \omega^2 + 0,0599 \times \omega + 57,66$	$A = 2E-05 \times \omega^2 - 0,1804 \times \omega + 451,8$ $A = 2E-05 \times \omega^2 - 0,1749 \times \omega + 426,7$ $A = 1E-05 \times \omega^2 - 0,1188 \times \omega + 292,07$	0,97 0,96 0,97
ПМ на базі ДС групи №2 при температурі: 20°C 50°C 100°C	$A = -9E-06 \times \omega^2 + 0,031 \times \omega + 77,213$ $A = -1E-05 \times \omega^2 + 0,0365 \times \omega + 73,945$ $A = -2E-05 \times \omega^2 + 0,0429 \times \omega + 73,4$	$A = 2E-05 \times \omega^2 - 0,1158 \times \omega + 337,35$ $A = 2E-05 \times \omega^2 - 0,1935 \times \omega + 478,9$ $A = 2E-05 \times \omega^2 - 0,1731 \times \omega + 407,72$	0,97 0,96 0,98

Продовження табл. Г.2

ПМ на базі ДС групи №3 при температурі: 20°C 50°C 100°C	$A = -3E-05 \times \omega^2 + 0,065 \times \omega + 59,753$	$A = 4E-06 \times \omega^2 - 0,0502 \times \omega + 154,6$	0,97
	$A = -3E-05 \times \omega^2 + 0,0525 \times \omega + 73,34$	$A = 1E-05 \times \omega^2 - 0,1025 \times \omega + 224,49$	0,96
	$A = -9E-05 \times \omega^2 + 0,195 \times \omega - 10,01$	$A = 1E-05 \times \omega^2 - 0,109 \times \omega + 211,07$	0,96
ПМ на базі ДС групи №4 при температурі: 20°C 50°C 100°C	$A = -2E-05 \times \omega^2 + 0,0629 \times \omega + 60,803$	$A = 4E-06 \times \omega^2 - 0,0467 \times \omega + 150,6$	0,97
	$A = -2E-05 \times \omega^2 + 0,0412 \times \omega + 79,49$	$A = 7E-06 \times \omega^2 - 0,0662 \times \omega + 165,99$	0,95
	$A = -6E-05 \times \omega^2 + 0,132 \times \omega + 27$	$A = 9E-06 \times \omega^2 - 0,0789 \times \omega + 167,68$	0,94

ДОДАТОК Д
РІВНЯННЯ РЕГРЕСІЇ ДЛЯ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ ПОКАЗНИКІВ
СТАБІЛЬНОСТІ ПМ ВІД ІНДЕКСУ В'ЯЗКОСТІ
ДС ТА ТЕМПЕРАТУРИ

Таблиця Д.1

Рівняння множинної регресії, для залежності $\overline{\text{tg}\alpha}$ від $\overline{\text{IB}}$ та v^{100}

Тип ДФ	Рівняння множинної регресії	R	R ²
ПНТ	$\text{tg}\alpha = 0,4847 - 0,00274 \times \overline{\text{IB}} - 0,0012 \times v^{100}$	0,9748	0,9502
ПВТ	$\text{tg}\alpha = 0,4568 - 0,00224 \times \overline{\text{IB}} - 0,00144 \times v^{100}$	0,9843	0,9688
ПП	$\text{tg}\alpha = 0,4617 - 0,00218 \times \overline{\text{IB}} - 0,000356 \times v^{100}$	0,9569	0,9157

Таблиця Д.2

Рівняння регресії, для залежності $\overline{x_{\text{kc}}}$ від t

Група ДС	Рівняння регресії при $p=0,95$ для типу полімерної ДФ			R ²
	ПНТ	ПВТ	ПП	
№1	$\overline{x_{\text{kc}}} = 0,1223 \times t + 7,294$	$\overline{x_{\text{kc}}} = 0,1539 \times t + 8,299$		0,9854
				0,9682
			$\overline{x_{\text{kc}}} = 0,1823 \times t + 8,539$	0,8858
№2	$\overline{x_{\text{kc}}} = 0,147 \times t + 2,212$	$\overline{x_{\text{kc}}} = 0,1688 \times t + 1,448$		0,9286
				0,871
			$\overline{x_{\text{kc}}} = 0,2088 \times t + 1,248$	0,8351
№3	$\overline{x_{\text{kc}}} = 0,1942 \times t + 11,971$	$\overline{x_{\text{kc}}} = 0,2179 \times t + 11,731$		0,9806
				0,9291
			$\overline{x_{\text{kc}}} = 0,2327 \times t + 12,047$	0,9128

Продовження табл. Д.2

№4	$\overline{x_{\text{KC}}} = 0,2297 \times t + 5,967$	$\overline{x_{\text{KC}}} = 0,243 \times t + 8,202$	$\overline{x_{\text{KC}}} = 0,266 \times t + 8,362$	0,8729
				0,9169
				0,9094

Таблиця Д.3

Рівняння регресії, для залежності $\overline{x_B}$ від t

Група ДС	Рівняння регресії при $r=0,95$ для типу полімерої ДФ			R^2
	ПНТ	ПВТ	ПП	
№1	$\overline{x_B} = 0,0023 \times t - 0,117$	$\overline{x_B} = 0,0035 \times t - 0,09$	$\overline{x_B} = 0,003 \times t - 0,023$	0,9981
				0,9312
				0,9737
№2	$\overline{x_B} = 0,0024 \times t - 0,106$	$\overline{x_B} = 0,0039 \times t - 0,074$	$\overline{x_B} = 0,004 \times t - 0,06$	0,9763
				0,9792
				0,9816
№3	$\overline{x_B} = 0,0022 \times t - 0,1342$	$\overline{x_B} = 0,0017 \times t - 0,053$	$\overline{x_B} = 0,0018 \times t - 0,042$	0,9422
				0,9323
				0,8757
№4	$\overline{x_B} = 0,0023 \times t - 0,137$	$\overline{x_B} = 0,002 \times t - 0,033$	$\overline{x_B} = 0,0024 \times t - 0,046$	0,9618
				0,9657
				0,9931

ДОДАТОК Е

РІВНЯННЯ РЕГРЕСІЇ ДЛЯ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ ПМ
ВІД ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ

Таблиця Е.1

Рівняння регресії, для залежності $\overline{x_{kc}}$ від τ

Група ДС	Рівняння регресії при $r=0,95$ для типу полімерої ДФ			R^2
	ПНТ	ПВТ	ПП	
№1	$\overline{x_{kc}} = 6E-08 \times \tau^2 -$ $-0,0012 \times \tau + 12,8$	$\overline{x_{kc}} = 1E-07 \times \tau^2 -$ $-0,0026 \times \tau + 19,175$	$\overline{x_{kc}} = 2E-07 \times \tau^2 -$ $-0,0029 \times \tau + 20,075$	0,9954
				0,9694
				0,9836
№2	$\overline{x_{kc}} = 6E-08 \times \tau^2 -$ $-0,001 \times \tau + 9,0125$	$\overline{x_{kc}} = 1E-07 \times \tau^2 -$ $-0,0022 \times \tau + 14,533$	$\overline{x_{kc}} = 2E-07 \times \tau^2 -$ $-0,0032 \times \tau + 17,495$	0,9936
				0,9903
				0,9951
№3	$\overline{x_{kc}} = 3E-08 \times \tau^2 -$ $-0,0009 \times \tau + 15,5$	$\overline{x_{kc}} = 1E-07 \times \tau^2 -$ $-0,0019 \times \tau + 20,125$	$\overline{x_{kc}} = 2E-07 \times \tau^2 -$ $-0,003 \times \tau + 23,275$	0,9453
				0,9884
				0,9928

Продовження табл. Е.1

№4	$\overline{x_{\text{кc}}} = 4\text{E-}08 \times \tau^2 -$ $-0,0011 \times \tau + 14,163$			0,9060
		$\overline{x_{\text{кc}}} = 7\text{E-}08 \times \tau^2 -$ $-0,0017 \times \tau + 18,413$		0,9912
			$\overline{x_{\text{кc}}} = 1\text{E-}07 \times \tau^2 -$ $-0,0026 \times \tau + 20,963$	0,9994

Таблиця Е.2

Рівняння регресії, для залежності $\overline{x_{\text{в}}}$ від τ

Група ДС	Рівняння регресії при $r=0,95$ для типу полімерої ДФ			R^2
	ПНТ	ПВТ	ПП	
№1	$\overline{x_{\text{в}}} = -2\text{E-}09 \times \tau^2 -$ $-1\text{E-}05 \times \tau + 0,2875$			0,9999
		$\overline{x_{\text{в}}} = -1\text{E-}09 \times \tau^2 -$ $-3\text{E-}05 \times \tau + 0,3535$		0,9694
			$\overline{x_{\text{в}}} = -8\text{E-}10 \times \tau^2 -$ $-4\text{E-}05 \times \tau + 0,3925$	0,9922
№2	$\overline{x_{\text{в}}} = -3\text{E-}09 \times \tau^2 -$ $-9\text{E-}06 \times \tau + 0,385$			0,9991
		$\overline{x_{\text{в}}} = -3\text{E-}09 \times \tau^2 -$ $-2\text{E-}05 \times \tau + 0,415$		0,9942
			$\overline{x_{\text{в}}} = -3\text{E-}09 \times \tau^2 -$ $-2\text{E-}05 \times \tau + 0,4743$	0,9994

Продовження табл. Е.2

№3	$\overline{x_b} = -8E-10 \times \tau^2 -$ $-4E-06 \times \tau + 0,1375$	$\overline{x_b} = -2E-09 \times \tau^2 -$ $-2E-06 \times \tau + 0,145$	$\overline{x_b} = -3E-09 \times \tau^2 +$ $+1E-05 \times \tau + 0,14$	0,9760
				0,9571
				0,9821
№4	$\overline{x_b} = -8E-10 \times \tau^2 -$ $-1E-05 \times \tau + 0,1925$	$\overline{x_b} = -2E-09 \times \tau^2 -$ $-5E-06 \times \tau + 0,185$	$\overline{x_b} = -8E-10 \times \tau^2 -$ $-1E-05 \times \tau + 0,2275$	0,9908
				0,9966
				0,9941

Таблиця Е.3

Рівняння регресії, для залежності $\overline{x_n}$ від τ

Група ДС	Рівняння регресії при $r=0,95$ для типу полімерної ДФ			R^2
	ПНТ	ПВТ	ПП	
№1	$\overline{x_n} = 1E-06 \times \tau^2 -$ $-0,0199 \times \tau + 257,5$	$\overline{x_n} = 1E-06 \times \tau^2 -$ $-0,0229 \times \tau + 265,75$	$\overline{x_n} = 2E-06 \times \tau^2 -$ $-0,0296 \times \tau + 281,5$	0,9799
				0,9798
				0,9892

Продовження табл. Е.3

№2	$\overline{x_n} = 1E-06 \times \tau^2 - 0,0229 \times \tau + 228,12$	$\overline{x_n} = 3E-06 \times \tau^2 - 0,0411 \times \tau + 269,5$	$\overline{x_n} = 4E-06 \times \tau^2 - 0,0459 \times \tau + 281,5$	0,9691
				0,9785
				0,9595
№3	$\overline{x_n} = 2E-07 \times \tau^2 - 0,0103 \times \tau + 261,75$	$\overline{x_n} = 1E-06 \times \tau^2 - 0,0191 \times \tau + 292$	$\overline{x_n} = 2E-06 \times \tau^2 - 0,0263 \times \tau + 308,5$	0,9687
				0,9571
				0,9529
№4	$\overline{x_n} = 5E-07 \times \tau^2 - 0,0141 \times \tau + 253,25$	$\overline{x_n} = 8E-07 \times \tau^2 - 0,0161 \times \tau + 257$	$\overline{x_n} = 2E-06 \times \tau^2 - 0,0303 \times \tau + 288,5$	0,9608
				0,9676
				0,9770

Таблиця Е.4

Рівняння регресії, для залежності $\overline{\omega}$ від τ

Група ДС	Рівняння регресії при $r=0,95$ для типу полімерної ДФ			R^2
	ПНТ	ПВТ	ПП	
№1	$\overline{\omega} = 1E-05 \times \tau^2 + 0,1106 \times \tau + 3663,8$	$\overline{\omega} = 2E-05 \times \tau^2 + 0,0556 \times \tau + 3700$	$\overline{\omega} = 2E-05 \times \tau^2 + 0,0531 \times \tau + 3437,5$	0,9562
				0,9750
				0,9777

Продовження табл. Е.4

№2	$\bar{\omega} = 3E-05 \times \tau^2 - 0,0561 \times \tau + 4365$	$\bar{\omega} = 9E-06 \times \tau^2 + 0,0844 \times \tau + 3965$	$\bar{\omega} = 2E-05 \times \tau^2 + 0,015 \times \tau + 4015$	0,9640
				0,9785
				0,9799
№3	$\bar{\omega} = 8E-06 \times \tau^2 + 0,0194 \times \tau + 2900$	$\bar{\omega} = 5E-06 \times \tau^2 + 0,0508 \times \tau + 2747,5$	$\bar{\omega} = 2E-05 \times \tau^2 - 0,0703 \times \tau + 2942,5$	0,9849
				0,9845
				0,9941
№4	$\bar{\omega} = 2E-05 \times \tau^2 - 0,0542 \times \tau + 3082,5$	$\bar{\omega} = 1E-05 \times \tau^2 + 0,0097 \times \tau + 2887,5$	$\bar{\omega} = 2E-05 \times \tau^2 - 0,0389 \times \tau + 2925$	0,9695
				0,9748
				0,9771

Таблиця Е.5

Рівняння регресії, для залежності $\bar{m}$ від τ

Група ДС	Рівняння регресії при $r=0,95$ для типу полімерної ДФ			R^2
	ПНТ	ПВТ	ПП	
№1	$\bar{m} = -2E-09 \times \tau^2 - 7E-05 \times \tau + 99,253$	$\bar{m} = -5E-09 \times \tau^2 - 3E-05 \times \tau + 99,317$	$\bar{m} = -1E-08 \times \tau^2 - 1E-06 \times \tau + 98,984$	0,9991
				0,9854
				0,9997

Продовження табл. Е.5

№2	$\overline{m} = -8E-09 \times \tau^2 - 5E-05 \times \tau + 99,113$	$\overline{m} = -4E-09 \times \tau^2 - 9E-05 \times \tau + 99,309$	$\overline{m} = -2E-08 \times \tau^2 - 8E-05 \times \tau + 99,081$	0,9841
				0,9995
				0,9658
№3	$\overline{m} = -2E-09 \times \tau^2 - 1E-05 \times \tau + 99,518$	$\overline{m} = -3E-09 \times \tau^2 + 4E-06 \times \tau + 99,559$	$\overline{m} = -8E-09 \times \tau^2 - 4E-06 \times \tau + 99,419$	0,9707
				0,9852
				0,9982
№4	$\overline{m} = -5E-09 \times \tau^2 - 3E-05 \times \tau + 99,213$	$\overline{m} = -6E-09 \times \tau^2 - 8E-07 \times \tau + 99,282$	$\overline{m} = -9E-09 \times \tau^2 - 1E-06 \times \tau + 98,997$	0,9887
				0,9996
				0,9907

Таблиця Е.6

Рівняння регресії, для залежності $\overline{x}_{\text{кc}}$ від t

Група ДС	Рівняння регресії при $r=0,95$ для типу полімерної ДФ			R^2
	ПНТ	ПВТ	ПП	
№1	$\overline{x}_{\text{кc}} = 0,0023 \times t^2 - 0,9387 \times t + 100,55$	$\overline{x}_{\text{кc}} = 0,0033 \times t^2 - 1,3573 \times t + 145,6$	$\overline{x}_{\text{кc}} = 0,0088 \times t^2 - 3,705 \times t + 395,76$	0,8494
				0,8933
				0,8185

Продовження табл. Е.6

№2	$\overline{x_{\text{KC}}} = 0,0016 \times t^2 -$ $-0,6361 \times t + 67,797$	$\overline{x_{\text{KC}}} = 0,0025 \times t^2 -$ $-1,0295 \times t + 109,23$	$\overline{x_{\text{KC}}} = 0,0084 \times t^2 -$ $- 3,5582 \times t + 379,99$	0,8752
				0,8978
				0,8997
№3	$\overline{x_{\text{KC}}} = 0,0025 \times t^2 -$ $-1,0245 \times t + 112,7$	$\overline{x_{\text{KC}}} = 0,0029 \times t^2 -$ $- 1,2376 \times t + 137,53$		0,8353
				0,8991
			$\overline{x_{\text{KC}}} = 0,0109 \times t^2 -$ $- 4,5996 \times t + 494,73$	0,8195
№4	$\overline{x_{\text{KC}}} = 0,0021 \times t^2 -$ $- 0,8666 \times t + 95,692$	$\overline{x_{\text{KC}}} = 0,003 \times t^2 -$ $1,2344 \times t + 134,32$		0,8215
				0,8770
			$\overline{x_{\text{KC}}} = 0,0118 \times t^2 -$ $- 4,9182 \times t + 521,24$	0,8125

Таблица Е.7

Рівняння регресії, для залежності $\overline{x_B}$ від t

Група ДС	Рівняння регресії при $r=0,95$ для типу полімерної ДФ			R^2
	ПНТ	ПВТ	ПП	
№1	$\overline{x_B} = 5E-05 \times t^2 -$ $-0,0201 \times t + 2,1135$	$\overline{x_B} = 7E-05 \times t^2 -$ $- 0,0271 \times t + 2,7756$		0,9739
				0,9822
			$\overline{x_B} = 0,0002 \times t^2 -$ $-0,0817 \times t + 8,6067$	0,9920

Продовження табл. Е.7

№2	$\overline{x_B} = 8E-05 \times t^2 - 0,0311 \times t + 3,2456$	$\overline{x_B} = 9E-05 \times t^2 - 0,0359 \times t + 3,7123$	$\overline{x_B} = 0,0003 \times t^2 - 0,1149 \times t + 12,157$	0,9640
				0,9775
				0,9655
№3	$\overline{x_B} = 3E-05 \times t^2 - 0,0128 \times t + 1,3766$	$\overline{x_B} = 3E-05 \times t^2 - 0,0126 \times t + 1,3486$		0,9663
				0,8999
			$\overline{x_B} = 0,0001 \times t^2 - 0,0505 \times t + 5,3642$	0,8805
№4	$\overline{x_B} = 2E-05 \times t^2 - 0,0083 \times t + 0,849$	$\overline{x_B} = 3E-05 \times t^2 - 0,0108 \times t + 1,0791$		0,8278
				0,8879
			$\overline{x_B} = 6E-05 \times t^2 - 0,0228 \times t + 2,3461$	0,8825

Таблиця Е.8

Рівняння регресії, для залежності $\overline{x_n}$ від t

Група ДС	Рівняння регресії при $r=0,95$ для типу полімерної ДФ			R^2
	ПНТ	ПВТ	ПП	
№1	$\overline{x_n} = 0,027 \times t^2 - 10,571 \times t + 1204,4$	$\overline{x_n} = 0,0318 \times t^2 - 12,239 \times t + 1332,80$		0,9736
				0,9819
			$\overline{x_n} = 0,1108 \times t^2 - 45,669 \times t + 4863,5$	0,9821

Продовження табл. Е.8

№2	$\bar{x}_n = 7,1914 \times t^2 - 0,0311 \times t + 826,26$	$\bar{x}_n = 0,0257 \times t^2 - 9,9314 \times t + 1103,90$	$\bar{x}_n = 0,085 \times t^2 - 35,058 \times t + 3765,1$	0,9688
				0,9710
				0,9676
№3	$\bar{x}_n = 0,0223 \times t^2 - 8,5471 \times t + 1025,3$	$\bar{x}_n = 0,0257 \times t^2 - 9,9314 \times t + 1103,9$		0,9818
				0,9710
			$\bar{x}_n = 0,0708 \times t^2 - 29,338 \times t + 3251,2$	0,9355
№4	$\bar{x}_n = 0,0325 \times t^2 - 12,1 \times t + 1316,4$	$\bar{x}_n = 0,0375 \times t^2 - 14,02 \times t + 1485,7$		0,9550
				0,8508
			$\bar{x}_n = 0,0867 \times t^2 - 35,095 \times t + 3748,6$	0,9638

Таблица Е.9

Рівняння регресії, для залежності $\bar{\omega}$ від t

Група ДС	Рівняння регресії при $r=0,95$ для типу полімерної ДФ			R^2
	ПНТ	ПВТ	ПП	
№1	$\bar{\omega} = -0,2629 \times t^2 + 102,25 \times t - 5512,9$	$\bar{\omega} = -0,175 \times t^2 + 67,9 \times t - 2355,5$		0,8377
				0,8581
			$\bar{\omega} = -0,7097 \times t^2 + 295,97 \times t - 26648$	0,9381

Продовження табл. Е.9

№2	$\bar{\omega} = -0,2893 \times t^2 + 113,33 \times t - 6249,8$	$\bar{\omega} = -0,1875 \times t^2 + 72,7 \times t - 2518,2$		0,9576
				0,8450
			$\bar{\omega} = -0,4821 \times t^2 + 200,32 \times t - 16348$	0,8873
№3	$\bar{\omega} = -0,1339 \times t^2 + 52,343 \times t - 1869,2$	$\bar{\omega} = -0,0607 \times t^2 + 23,471 \times t + 786,79$		0,9395
				0,9556
			$\bar{\omega} = -0,2119 \times t^2 + 87,83 \times t - 6082,4$	0,8032
№4	$\bar{\omega} = -0,2679 \times t^2 + 100,69 \times t - 6058,4$	$\bar{\omega} = -0,1125 \times t^2 + 39,7 \times t - 365,75$		0,9445
				0,8668
			$\bar{\omega} = -0,3258 \times t^2 + 130,66 \times t - 10042$	0,8560

ДОДАТОК Є
АКТИ ВПРОВАДЖЕННЯ ТА ПРОТОКОЛИ ВИПРОБУВАНЬ

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ТОВ «ХімконсалтингТрейд»,

м. Люботин, Харківської області

Заярний О.М.

«04» _____ 2019р.

АКТ



впровадження результатів дисертаційної роботи

Ми, представники ТОВ «Хімконсалтинг Трейд», м. Люботин, Харківської області, цим актом підтверджуємо, що результати отримані доцентом кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива Національного технічного університету «Харківського політехнічного інституту» Григоровим А.Б. при виконанні дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук, впроваджені на даному підприємстві.

Отримані Григоровим А.Б. рециклінгові пластичні мастила були застосовані для змащування вузлів основного та допоміжного устаткування, яке приймає участь у технологічному процесі переробки вуглеводневої сировини у товарні нафтопродуктів. Дані пластичні мастила застосовувалися замість мастила Солідол «Ж», що дозволило підвищити верхню температурну границю роботи вузлів технологічного обладнання, на 20-35°C. Також, ці мастила проявили високу стійкість до дії води, добрі антикорозійні властивості, легко наносилися на металеві поверхні і змивалися з них за допомогою вуглеводневих розчинників, що дозволяє також, використовувати їх при тривалому зберіганні технологічного обладнання на відкритих майданчиках.

Використання запропонованих мастил, у зв'язку з їх високими експлуатаційними властивостями та низькою вартістю, дозволило скоротити виробничі витрати підприємства.

Головний технолог _____ Шевченко К.В.

A blue ink signature of K.V. Shevchenko.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор

ТОВ «Краснокутський Агрошляхбуд»,
Харківська обл., Краснокутський р-н,
с. Сонцедарівка, вул. Хімічна, буд. 2

Нікольченко М.О.

« 07 » 07 2020р.

АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи

Ми, представники ТОВ «Краснокутський Агрошляхбуд», с. Сонцедарівка, Краснокутського району, Харківської області, цим актом підтверджуємо, що результати, отримані доцентом кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива Національного технічного університету «Харківського політехнічного інституту» Григоровим А.Б. при виконанні дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук, впроваджені на даному підприємстві.

“ При реалізації виробничого процесу на підприємстві, Григоровим А.Б. було запропоновано використовувати пластичні мастила, отримані з вторинної сировини, замість пластичних мастил марок Солідол-Ж2 та ПВК гарматне. Зважаючи на те, що пластичні мастила, отримані з вторинної сировини мають рівень експлуатаційних властивостей, що відповідає вимогам нормативно-технічної документації, їх використання дозволило скоротити виробничі витрати, пов'язані з закупівлею пластичних мастил марок Солідол-Ж2 та ПВК гарматне.

За даними підприємства, розрахований сумарний річний економічний ефект, при заміні мастил Солідол-Ж2 та ПВК на запропоновані Григоровим А.Б. пластичні мастила з вторинної сировини, буде складати 40228,65 грн./т.

Головний технолог



Троценко О.В.

ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ



Юридична адреса: 03035 м. Київ, вул. Механізаторів, буд. 2, офіс 111

Поштова адреса:

03035 м. Київ, а/с 53

ЄДРПОУ 37051637

п/р 26005101017861

в АТ «КІБ»

в м. Київ, МФО 322540

ПІН 370516312141 св. № 200053949

тел./факс (06452)31152

e-mail: abz.sever@ukr.net

АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи

Ми, представники ТОВ «Сєвєродонецький АБЗ», цим актом підтверджуємо, що результати отримані доцентом кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива Національного технічного університету «Харківського політехнічного інституту» Григоровим А.Б. при виконанні дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук, впроваджені на даному підприємстві.

Григоровим А.Б. було запропонована схема отримання власних пластичних мастил, які необхідні для реалізації виробничого процесу, на базі відпрацьованих змащувальних олив, що утворюється при використанні техніки, зокрема автомобільного парку підприємства. Використовували надлишкові енергоресурси, що утворювалися під час виробничого процесу отримання основних товарних продуктів.

За підрахунками підприємства, реалізація такої схеми дозволила скоротити виробничі витрати, пов'язані з більш раціональним використанням енергоресурсів та закупівлею пластичних мастил у інших організацій.



Белих І.О.

20.07.20р.



Затверджую
Проректор «НТУ ХПІ»
з наукової роботи, професор
Марченко А.П.
15 » 2019р.

АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук доцента кафедри «Технологій переробки нафти, газу та твердого палива» Григорова Андрія Борисовича в навчальному процесі

Дисертаційна робота Григорова А.Б. пов'язана з переробкою промислових та побутових відходів у пластичні мастила.

Містить елементи наукової новизни, теоретичний матеріал з обґрунтування запропонованих стадій технологічних операцій по підготовці та безпосередньої переробці вторинної сировини, а також результати лабораторних досліджень по визначенню показників якості отриманих мастил, та відповідність їх значень вимогам нормативно-технічної документації.

Результати дисертаційної роботи використанні у навчальних матеріалах дисциплін «Методи дослідження якості нафти та нафтопродуктів», «Фізика і хімія палив, олив, мастил», «Автомобільні експлуатаційні матеріали», «Рециклінг та ресурсозбереження в галузі», «Сучасні технології в галузі», «Проектування виробництв переробки горючих копалин і використання комп'ютерних технологій» за спеціалізацією 161-05 «Технології переробки нафти, газу та твердого палив». А також лягли в основу написання дипломних робіт «Технологічна переробка нафтового шламу», «Отримання пластичних мастил на базі технічної рослинної оливи» за кваліфікацією бакалавра з хімічних технологій та дипломних робіт за кваліфікацією магістр з хімічних технологій «Отримання моторних палив з полімерних матеріалів», «Отримання моторних олив з синтетичних матеріалів», «Отримання пластичних мастил з промислових відходів».

Директор навчально-наукового інституту
хімічних технологій та інженерії

проф. Рищенко І.М.

Зав. кафедрою „Технології переробки
нафти, газу та твердого палива”

проф. Мірошніченко Д.В.

«Затверджую»
Перший проректор ХНАДУ
професор Ходирев С.Я.

«15»

05

2020р.

АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук доцента кафедри «Технологій переробки нафти, газу та
твердого палива» Національного технічного університету «Харківський
політехнічний інститут» **Григорова Андрія Борисовича**
в навчальному процесі

Дисертаційна робота Григорова А.Б. «Науково-практичні основи отримання пластичних мастил з вторинної сировини» присвячена вирішенню важливої науково-практичної проблеми – отриманню пластичних мастил для вітчизняних умов шляхом визначення оптимальної сировини та спрямованим формуванням властивостей кінцевого продукту під час технологічного процесу її переробки.

Важливе практичне значення має розроблений Григоровим А.Б. метод кількісного визначення адгезійних властивостей пластичних мастил, який враховує вплив на результати дослідження температури й товщини шару нанесення. Цей метод базується на визначенні кутової критичної швидкості обертання ротору лабораторної центрифуги при якій залишкова маса пластичного мастила, що нанесене на спеціально підготовлені (промиті розчинником та висушені) металеві пластини, дорівнює 50% від вихідної маси.

Теоретичні положення дисертаційної роботи Григорова А.Б. висвітлені у публікаціях та доповідях на науково-практичних конференціях використовувались під час організації різних видів науково-дослідної роботи студентів кафедри технічної експлуатації та сервісу автомобілів Національного автомобільно-дорожнього університету.

Практичні результати дисертаційної роботи використанні у навчальних матеріалах дисциплін «Експлуатаційні матеріали», «Основи експлуатації транспортних засобів».

Впровадження результатів дисертаційної роботи Григорова А.Б. «Науково-практичні основи отримання пластичних мастил з вторинної сировини» у навчальний процес на кафедрі технічної експлуатації та сервісу автомобілів Національного автомобільно-дорожнього університету, сприяло розширенню та поглибленню знань майбутніх фахівців.

Завідувач кафедри технічної експлуатації
та сервісу автомобілів, д-р техн. наук, професор,

 В.П. Волков

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної роботи

Національного університету

«Львівська політехніка»

доц. Давидчак О.Р.

«18» 06 2020 р.



АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи Григорова А.Б. «Науково-практичні основи отримання пластичних мастил з вторинної сировини»

Комісія у складі: голови науково-методичної ради Інституту хімії та хімічних технологій д.т.н., проф. Атаманюка В.М., завідувача кафедрою хімічної технології переробки нафти та газу д.х.н., проф. Братичака М.М., доцента кафедри хімічної технології переробки нафти та газу к.т.н., доц. Гунька В.М., доцента кафедри хімічної технології переробки нафти та газу к.т.н., Червінський Т.І. склала акт про те, що результати дисертаційної роботи Григорова Андрія Борисовича на тему «Науково-практичні основи отримання пластичних мастил з вторинної сировини», що подана на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія, а саме – технологічні принципи розширення сировинної бази процесу виробництва пластичних мастил за рахунок використання вторинної сировини та рециклінгу олив нафтового походження, зокрема отримання оливо-полімерних дисперсних систем та сумісних з нафтовими однокомпонентних пластичних мастил на полімерній основі, використовуються і впроваджені в навчальний процес кафедри хімічної технології переробки нафти і газу для студентів спеціальності 161 – хімічні технології та інженерія (спеціалізація «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів») в теоретичних заняттях з дисциплін:

- **«Технологія переробки нафти і газу, частина 3»**, відповідно до робочої програми – тема 7 **«Пластичні мастила»**. Загальний обсяг дисципліни – 180 год., у т.ч. лекційні заняття – 50 год.;
- **«Сучасні технології переробки горючих копалин. Частина 2»**, відповідно до робочої програми – тема 2 **«Завдання і напрямки виробництва ММ»**. Загальний обсяг дисципліни – 210 год., у т.ч. лекційні заняття – 45 год.

Використання результатів дисертаційної роботи Григорова А.Б. сприяє вдосконаленню підготовки фахівців.

Голова науково-методичної ради ІХХТ

Члени комісії

Атаманюк В.М.

Братичак М.М.

Пиш'єв С.В.

Гунька В.М.

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кафедра ТЕХНІЧНОЇ ЕКСПЛУАТАЦІЇ ТА СЕРВІСУ АВТОМОБІЛІВ

**ВИПРОБУВАЛЬНО-АНАЛІТИЧНА ЛАБОРАТОРІЯ З ДОСЛІДЖЕННЯ
ПАЛИВ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ**

(атестат акредитації № 100-030/2014 від 28.02.2014 р., дійсне до 27.02.2016 р.)

Україна, м. Харків, ГСП-61002, вул. Петровського, 25
тел. +38(057)7003879, +38(057)7073768, +38(057)7073797, e-mail: tesa@khadi.kharkov.ua4.02.2016 № _____
На _____**ПРОТОКОЛ № 1128**

порівняльних випробувань пластичних мастил

Основною метою порівняльних випробувань є визначення відповідності представлених проб рециклінгових пластичних мастил вимогам нормативної документації, що пред'являються до антифрикційних пластичних мастил, типу Солідол Ж-2, фірми «Агрінол» за ТУ У 30802090.001-2000 та встановлення можливості їх використання у механізмах агрегатів, у якості його аналогу.

Для випробувань було взято три проби рециклінгових мастил: проба №1(93% відпрацьованої оливи SAE15W-40 + 7% твердого поліетилену високого тиску); проба №2(95% відпрацьованої оливи SAE15W-40 +5% твердого поліетилену низького тиску); проба №3(92,5% відпрацьованої оливи SAE15W-40 +7,5% твердого поліпропілену).

Результати проведених досліджень представлені у таблиці:

№ п/п	Назва показника	Фактичне значення показників				Метод випробувань
		Проба №1	Проба №2	Проба №3	Солідол «Ж-2»	
1.	Відповідність класифікації NLGI	3	3	3	2/3	
2.	Температура крапання, °C	105	115	140	90	ГОСТ 6793
3.	Пенетрація при 25°C, мм·10 ⁻¹	230	225	235	230-300	ГОСТ 5346
4.	Межа міцності при 50°C, Па	165	148	157	150	ГОСТ 7143
5.	В'язкість ефективна при 0°C і середньому градієнті швидкості деформації 10 с ⁻¹ , Па·с	115	130	98	330	ГОСТ 7163
6.	Колоїдна стабільність, % вид. оливи	6	9	9	11	ГОСТ 7142

ВИСНОВКИ

Представлені проби рециклінгових мастил за визначеними фізико-хімічними показниками відповідають вимогам нормативної документації, що пред'являються до антифрикційних пластичних мастил, типу Солідол Ж-2, фірми «Агрінол» за ТУ У 30802090.001-2000.

Завідувач лабораторії
д-р. техн. наук

Наглюк І.С.

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНІЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кафедра ТЕХНІЧНОЇ ЕКСПЛУАТАЦІЇ ТА СЕРВІСУ АВТОМОБІЛІВ

ВИПРОБУВАЛЬНО-АНАЛІТИЧНА ЛАБОРАТОРІЯ З ДОСЛІДЖЕННЯ
ПАЛИВ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

(атестат акредитації № 100-030/2014 від 28.02.2014 р., діє до 27.02.2016 р.)

Україна, м. Харків, ГСП-61002, вул. Петровського, 25
тел. +38(057)7003879, +38(057)7073768, +38(057)7073797, e-mail: tesa@khadi.kharkov.ua5.02.2016 № _____
На _____

ПРОТОКОЛ № 1/13

порівняльних випробувань пластичних мастил

Основною метою порівняльних випробувань є визначення відповідності представлених проб рециклінгових пластичних мастил вимогам нормативної документації, що пред'являються до консерваційних пластичних мастил, типу ПВК гарматна, фірми «Агрінол» за ГОСТ 19537-83 та встановлення можливості їх використання для захисту металічних поверхонь від атмосферної корозії, у якості його аналогу.

Для випробувань було взято три проби рециклінгових мастил: проба №1(фракція, що википає при температурі $> 320^{\circ}\text{C}$ та отримана шляхом термічної деструкції твердого поліетилену низького тиску); проба №2(фракція, що википає при температурі $> 200^{\circ}\text{C}$ та отримана шляхом термічної деструкції твердого полістиролу); проба №3(отримана розчиненням твердого поліпропілену у відпрацьованій оливі SAE 10W-40 API SL при 260°C у співвідношенні 3:1). Результати проведених досліджень представлені у таблиці:

№ п/п	Назва показника	Фактичне значення показників				Метод випробувань
		Проба №1	Проба №2	Проба №3	ПВК гарматна	
1.	Відповідність класифікації NLGI	5	2	5	5/6	
2.	Температура крапання, $^{\circ}\text{C}$	64	110	138	60	ГОСТ 6793
3.	Температура сповзання, $^{\circ}\text{C}$	59	101	128	50	ГОСТ 6037
4.	Водостійкість	Стійка				
5.	Корозійний вплив на метали (мідь, сталь)	витримує				ГОСТ 9.080
6.	Пенетрація при 25°C , $\text{мм}\cdot 10^{-1}$, у межах	156	265	149	50	ГОСТ 5346

ВИСНОВКИ

Представлені проби рециклінгових мастил за визначеними фізико-хімічними показниками відповідають вимогам нормативної документації, що пред'являються до консерваційних пластичних мастил, типу ПВК гарматна, фірми «Агрінол» за ГОСТ 19537-83.

Завідувач лабораторії
д-р. техн. наук

Наглюк І.С.

ДОДАТОК Ж
ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

- монографії:

1. Григоров А.Б. Особливості підбору базового компоненту під час виробництва моторних олив / А.Б. Григоров. К.В. Шевченко // Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів: Монографія [заг. ред. проф. С.В. Бойченка]. – К.: Центр учбової літератури», 2017. – С.22–25.

2. Григоров А. Б. Рациональное использование моторных масел : [монография] / А. Б. Григоров, И. С. Наглюк. - Х. : Точка, 2013. - 178 с.

- у наукових періодичних виданнях іноземних держав та публікації у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз даних:

3. Grigorov Andrey. Production of boiler and furnace fuels from domestic wastes (polyethylene items) / Andrey Grigorov, Aleksey Mardupenko, Irina Sinkevich, Alena Tulskaia, Oleg Zelenskyi // Petroleum & Coal journal. – 2018. – Volume 60. – Issue 6. – pp. 1149–1153.

4. Grigorov Andrey. The prospects of obtaining plastic greases from secondary hydrocarbon raw material / Andrey Grigorov, Oleg I. Zelenskii, Alexey V. Sytnik // Petroleum & Coal journal. – 2018. – Volume 60.– Issue 5. – pp. 879–883.

5. Andrey Grigorov . Oil sludge as source of a valuable carbon raw material / Andrey Grigorov, Aleksey Mardupenko, Irina Sinkevich, Alena Tulskaia // Petroleum & Coal journal. – 2018. - Volume 60. - Issue 3. - pp. 353-357.

6. Grigorov Andrey. Production of plastic lubricants on the basis of waste lubricated oils / Andrey Grigorov, Oleg Zelenskii, Leonid Saienko, Svitlana Zhynova // Petroleum & Coal journal. – 2019. – Volume 61. – Issue 2. – pp. 319–323.

7. Григоров А.Б. Інформативність показників якості компресорних змащувальних олив / А.Б. Григоров, О.В. Богоявленська // Питання хімії та хімічної технології. – 2018. - №1. - 67-71.

8. Grigorov Andrey. Adhesion properties of recycling greases / Andrey Grigorov, Alexey Sytnik, Valeriia Karchakova, Vitaliy Ponomarenko, Vasyl Rudniev // Petroleum & Coal journal. – 2019. - Volume 61. – Issue 5. – pp. 918-923.

9. Grigorov Andrey. The choice of method of dispersion the thickener for the production of the recycling plastic grease / Andrey Grigorov, Alena Tulskaia, Mykhailo Nahliuk, Valeriia Karchakova // Petroleum & Coal journal. – 2019. – Volume 61. – Issue 6. – pp. 1389–1394.

10. Grigorov Andrey. The use of processed polyethylene products in the manufacture of plastic lubricants / Andrey Grigorov, Oleg Zelenskii // Petroleum & Coal journal. – 2019. – Volume 61. – Issue 1. – pp. 21–24.

11. Andrey Grigorov. Technology of recycling waste lubricant greases / Andrey Grigorov, Ivan Nahliuk, Oleg Zelenskii, Natalia Ponomarenko // Petroleum & Coal journal. – 2019. - Volume 61. - Issue 4. - pp. 677-681.

12. Andrey Grigorov. Possibility of producing plastic lubricants by thermal destruction of solid domestic wastes / Andrey Grigorov, Oleg Zelenskii, Alexey Sytnik, Ivan Nahliuk // Petroleum & Coal journal. – 2020. - Volume 62. - Issue 1. - pp. 195-199.

13. Grigorov Andrey. Selection of a dispersion medium for recycling plastic greases according to fire and explosion indicators/ Andrey Grigorov, Alexey Sytnik, Natalia Ponomarenko, Gelena Neustroieva, Mikhail Nahliuk // Petroleum & Coal journal. – 2020. – Volume 62. – Issue 3. – pp. 818–822.

- у закордонному періодичному виданні:

14. Grigorov AB. Technological processing of oil waste / I. Senkevich, A.B. Grigorov, A.A. Mardupenko // Oil and Gas research/ - 2016. - Volume 2. - Issue 2. - 115.

- у наукових фахових виданнях України:

15. Григоров А.Б. Вакуумная перегонка как основной метод регенерации гидравлических масел / А.Б. Григоров // Інтегровані технології та енергозбереження. - Харьков, 2012. – № 1. – С. 81–85.

16. Григоров А.Б. Комплексная переработка отработанных моторных масел / А.Б. Григоров // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. – Харьков, 2012. – №05(99). – С. 40–44.

17. Григоров А.Б. Дослідження кореляційного зв'язку між показниками якості рециклінгових пластичних мастил / А.Б. Григоров // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". Сер. : Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Харків : НТУ "ХПІ". – 2018. – № 18 (1294). – С. 53-56.

18. Григоров А.Б. Вплив в'язкості базової оливи на показники якості рециклінгових пластичних мастил / А.Б. Григоров // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". Сер. : Хімія, хімічна технологія та екологія – Харків : НТУ "ХПІ". – 2018. – № 39 (1315). – С. 31-34.

19. Григоров А.Б. Влияние технологических параметров производства рециклинговых смазок на показатели их качества / А.Б. Григоров // Экология и промышленность. – 2018.- № 3-4 (56-57). - С. 114-117.

20. Григоров А.Б. Технология получения базового компонента пластичных смазок / А.Б. Григоров // УглеХимический журнал. – 2018. - №5. - С.25-30.

21. Григоров А.Б. Получение пластичных смазок путем термической деструкции отработанных масел / А.Б. Григоров // Экология и промышленность. – 2019.- № 2 (56-57). - С. 70-76.

22. Григоров А.Б. Застосування вакуумної перегонки для отримання дисперсійного середовища пластичних мастил / А.Б. Григоров // УглеХимический журнал. – 2019. - №4. - С.33-37.

23. Григоров А.Б. Вплив температури на адгезійні властивості рециклінгових пластичних мастил / А.Б. Григоров // УглеХимический журнал. – 2020. – №2. – С.21–27.

24. Григоров А.Б. Захисні властивості нафтопродуктів, отриманих з вторинної сировини / А.Б. Григоров, О.О. Мардупенко, І.В. Сінкевич, К.В. Шевченко // Вісник НТУ «ХПІ». – 2020. – №1. – С. 18–23.

25. Григоров А.Б. Технологічна переробка нафтового шламу в пластичні мастила / А.Б. Григоров // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2019. – №4. – С.43-48.

26. Григоров А.Б.Отримання ущільнюючих рециклінгових пластичних мастил / А.Б. Григоров // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". Сер. : Хімія, хімічна технологія та екологія – Харків : НТУ "ХПІ", 2018. – № 35 (1311). – С. 45-48.

27. Григоров А.Б. Утилізація відпрацьованого пластичного мастила при виробництві будівельних матеріалів / А.Б. Григоров // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2020.– № 1. – С. 67–71.

- патенти України:

28. Патент України на корисну модель №125355. Змашувальна композиція / Григоров А.Б. Заявл. 20.11.2017 р. Опублік. 10.05.2018 р. Бюл. № 9. – 2с.

29. Патент України на корисну модель №137396. Спосіб визначення адгезійних властивостей пластичних мастил / А.Б. Григоров, А.Г. Тульська. Заявл. 04.02.2019 р. Опублік. 25.10.2019 р. Бюл. № 20. – 5с.

30. Патент України на корисну модель №133435. Консерваційне пластичне мастило / А.Б. Григоров. Заявл. 12.10.2018 р. Опублік. 10.04.2019. - Бюл. № 7. – 3с.

31. Патент України на корисну модель №139688. Спосіб переробки поліпропіленових відходів / А.Б. Григоров, А.Г. Тульська. Заявл. 08.07.2019 р. Опублік. 10.01.2020 р. Бюл. № 1. – 4с.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

32. Григоров А.Б. Новое направление в использовании отработанных смазочных масел /А.Б. Григоров. Д.И. Ершов // Тезисы доклада на международной научной конференции «Micro-CAD 2012». – Харьков, 2012. – С. 225.

33. Григоров А.Б. Про технологічну переробку використаної поліетиленової тари /А.Б. Григоров, О.О. Мардупенко, К.В. Шевченко // Збірка тез доповідей учасників XXI міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я». – Харків, 2013. – С. 290.

34. Григоров А.Б. Дослідження коксу, що утворюється під час термічного крекінгу відпрацьованих моторних олив / А.Б. Григоров. О.І. Зеленський // Тези доповідей VII науково –технічної конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». – Львів, 2014 – С. 131.

35. Григоров А.Б. Термодеструктивная переработка полиэтилена во вторичные энергоресурсы // А.Б. Григоров, О.О. Мардупенко // Тези доповідей III міжнародна науково – практична конференція «Сучасні ресурсозберігаючі технології. Проблеми і перспективи». – Одеса, 2015 – С. 173.

36. Григоров А.Б. Спосіб регенерації відпрацьованих змащувальних олив / А.Б. Григоров, О.І. Зеленський // Тези доповідей VIII науково –технічної конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». – Львів, 2016 – С. 80.

37. Григоров А.Б. Отримання консерваційного мастила з вторинних енергоресурсів / А.Б. Григоров // Тези доповіді, VIII міжнародної науково-

технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», 26-28 квітня, 2017. Дніпро. –2017. – Т.ІІІ. – 88 с. – (С.63).

38. Andrey Grigorov. Technological processing of oil sludge / A. Grigorov, A. Mardupenko, I. Senkevich, A. Tulakaya // Збірка тези доповідей на ХІХ наукову молодіжну конференцію «Проблеми та досягнення сучасної хімії». – Одеса, 26-28 квітня 2017 – С. 46.

39. Григоров А.Б. Отримання захисних мастил шляхом термодеструктивної переробки поліетиленових виробів – твердих побутових відходів / А.Б. Григоров // Тези доповіді на І Міжнародна заочна науково-технічна конференція з сучасних технологій переробкиб пальних копалин (19-20 квітня 2018 року), м. Харків, Україна, 2018. – С.36.

40. Григоров А.Б. Використання вторинних енергоресурсів у виробництві пластичних мастил / А.Б. Григоров // Тези доповіді на Технологія-2018 : ХХІ матеріали міжнар.наук.-техн. конф., 20-21 квіт. 2018 р.,м. Сєверодонецьк. Ч. І / [укл. : Тарасов В.Ю.]. – Сєверодонецьк : [Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля], 2018. – С.18–19.

41. Григоров А.Б. Отримання рециклінгових паливо-мастильних матеріалів / А.Б. Григоров // Тези доповіді на ХХVІ міжнародну науково-практичну конференцію “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” (MicroCAD-2018), 16 по 18 травня 2018 р., м. Харків. – С.221.

42. Григоров А.Б. Перспективи розвитку переробки побутових полімерних відходів / А.Б. Григоров // Матеріали ІХ Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»: матеріали конференції. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2018. – С-386-390.

43. Григоров А.Б. Відпрацьовані автомобільні шини, як наповнювач до пластичних мастил / А.Б. Григоров // Технологія-2019:ХХІІ матеріали міжнар.наук.-техн. конф., 26-27 квіт. 2019 р., м. Сєверодонецьк. Ч. І / [укл. : ТарасовВ.Ю.]. – Сєверодонецьк : [Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля], 2019. – С. 18.

44. Григоров А.Б. Ультразвукова диспергація компонентів у виробництві рециклінгових пластичних мастил / А.Б. Григоров // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXVII міжнародної науково-практичної конференції MicroCAD-2019, 15-17 травня 2019 р.: у 4 ч. Ч. II. / за ред. проф. Сокола Є.І. – Харків: НТУ «ХПІ». – 400 с (С.235).

45. Григоров А.Б. Вибір концентрації загущувача при виробництві рециклінгових пластичних мастил / А.Б. Григоров // Тези доповіді на міжнародній науково-практичній конференції, присвяченій 80-річчю кафедри хімії ХНУМГ ім. О. М. Бекетова «Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій матеріали» 7–8 листопада 2019 року, м. Харків.– С. 77.

46. Григоров А.Б. Застосування твердих побутових відходів поліетилену та поліпропілену у виробництві пластичних мастил /А.Б. Григоров // Другий том збірника тез доповідей IX Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». Дніпро. – 2019. – Т. II. – С. 44-46.

47. Григоров А.Б. Метод визначення адгезійних властивостей пластичних мастил /А.Б. Григоров // Сучасні технології переробки паливних копалин: тези доповідей III Міжнародної науково-технічної конференції, 16-17 квітня 2020 р. / укл. Мірошніченко Д.В. – Харків, ТОВ «Планета Прінт». – 84 с. – (С.48-49).